

TESIS DOCTORAL

AEROGELLES DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

**NUEVOS MATERIALES PARA EL APANTALLAMIENTO
ELECTROMAGNÉTICO.**

Autor:

Marta González Sánchez

Directores: Dr. Juan Baselga Llidó

Dr. Javier Pozuelo de Diego

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Grupo de Polímeros y Composites

Leganés, Septiembre 2018

TESIS DOCTORAL

AEROGELLES DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

**NUEVOS MATERIALES PARA EL APANTALLAMIENTO
ELECTROMAGNÉTICO.**

Autor: Marta González Sánchez

Directores: Dr. Juan Baselga Llidó

Dr. Javier Pozuelo de Diego

Firma del Tribunal calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, Septiembre 2018

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid y financiada a través de la beca PIPF (2014) de la misma Universidad y el proyecto MAT2014-57557-R del ministerio de Economía y Competitividad.

Gracias a las estancias predoctorales en centros de investigación de excelencia y reconocido prestigio nacional e internacional, Center for Education and Research on macromolecules (CERM), University of Liège, Belgium y el Departamento de Termodinámica Aplicada y Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia y a la colaboración con otras instituciones y empresas como la Universidad de Castilla La Mancha, Universidad de Alcalá, Universidad Autónoma de Madrid y Euroortodoncia S.A., ha sido posible acceder a medios y recursos de investigación facilitando un trabajo más completo.

Esta Tesis Doctoral cumple los requisitos necesarios para la obtención del Título de doctor con Mención Internacional que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de enseñanzas Oficiales (B.O.E. nº 35 del 28 de Enero de 2011 Págs. 13909-13926). Esta tesis doctoral ha sido revisada por dos expertos doctores que pertenecen a Instituciones de educación superior centro de investigación no español.

Dra. Janire Peña-Bahamonde

Dra. María Crespo Ribadeneyra

A mis padres

*“La ciencia no solo es una disciplina de razón,
sino también de romance y pasión”.*

Stephen Hawking

ABSTRACT

AEROGELES DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

NUEVOS MATERIALES PARA EL APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO.

by Marta González Sánchez

The aim of this thesis has been the preparation and chemical, morphological and electrical characterization of conductive aerogels and the study of the electromagnetic shielding behavior in the frequency range of 0.5-18 GHz .

The materials used for the preparation of these aerogels have been nanocarbons (graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes) and the variables modified to carry out the study have been the percentage of conductive material, porosity and pore size, reduction degree of graphene oxide and the incorporation of magnetic nanoparticles to aerogels.

The influence of pore size on aerogels of carbon nanotubes and chitosan prepared by freeze-drying was studied. The speed of freezing allows obtaining structures with different porosity and pore size. The results in EMI SE indicated that the higher the pore/wall ratio, the lower the reflection losses and the greater electromagnetic absorption.

Graphene hybrid aerogels containing a variable amount of carbon nanotubes have been prepared by a modified hydrothermal treatment. These materials presented very big pores, in the range of 200 μm . The low reflection capacity of these materials (~20% of incident radiation), despite being conductors, has demonstrated the effect of the morphology of the material on the shielding behavior. Graphene aerogels have been subjected to thermal treatments at different temperatures. The conductivity was varied accordingly without altering the morphology and this effect allowed modulating the mechanisms of electromagnetic shielding. Finally, the effect on electromagnetic shielding of the decoration of graphene with magnetic nanoparticles was studied also.

RESUMEN

AEROGEL DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

NUEVOS MATERIALES PARA EL APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO.

por Marta González Sánchez

El objetivo de esta tesis ha sido la preparación de materiales porosos y conductores y el estudio de la variación del apantallamiento electromagnético en el intervalo de frecuencias de 0.5-18 GHz de estos materiales con respecto a la conductividad y porosidad de los mismos.

Los materiales utilizados para la preparación de estos aerogeles han sido nanocarbones (grafeno y nanotubos de carbono) y las variables modificadas para llevar a cabo el estudio han sido el porcentaje de material conductor, la porosidad y tamaño de poros e incorporación de nanopartículas magnéticas a los aerogeles.

Se ha estudiado la influencia del tamaño de poro en aerogeles de nanotubos de carbono y quitosano preparados mediante congelación liofilización. La velocidad de la congelación permite obtener estructuras con diferente porosidad y tamaño de poro. Los resultados en EMI SE indicaron que cuanto mayor era la relación poro/pared menores eran las pérdidas por reflexión y mayor la absorción

Se han preparado aerogeles híbridos de grafeno y nanotubos de carbono con diferentes concentraciones con un tamaño de poro mayor a 200 μ m mediante un tratamiento hidrotérmico modificado. La baja capacidad de reflexión de estos materiales (<20% de la radiación incidente), a pesar de ser conductores ha demostrado el efecto de la morfología del material con las propiedades en apantallamiento. Los aerogeles de grafeno han sido sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas lo que ha permitido variar la conductividad sin alterar la morfología lo que permite modular los mecanismos de apantallamiento electromagnético. Por último, se estudió el efecto de la incorporación de nanopartículas magnéticas sobre la superficie de los aerogeles de grafeno en las propiedades de apantallamiento en comparación con su análogo sin nanopartículas.

AGRADECIMIENTOS

Una tesis doctoral es un trabajo que se realiza tras muchas horas de estudio, muchos momentos de laboratorio y muchas horas frente a la pantalla de un ordenador. Sin embargo, es algo que no lo realiza uno solo, sino que son muchas las personas que han contribuido de una forma u otra a este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer a la Universidad Carlos III de Madrid, al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales y, en especial al grupo de Polímeros y Composites por abrirme las puertas a la investigación y por toda la ayuda recibida. De forma particular, quiero agradecer a mis directores de tesis, Juan Baselga y Javier Pozuelo, por toda la paciencia, confianza, empeño y conocimientos que me han ofrecido durante este tiempo.

No puedo olvidarme de todos mis compañeros del departamento, los de antes y después, los que te acompañan día a día, verdaderos apoyos que pueden ayudarte en el tema más científico o en el más trivial. Compañeros que se convierten en amigos, gracias a todos.

Los amigos de siempre, los que han crecido contigo, los que saben con una simple llamada cómo estás y saben siempre cómo ayudar incluso a kilómetros de distancia. Gracias por estar siempre ahí.

Existe una persona que ha creído y confiado siempre en mí, que me ha aconsejado en todo momento y, además, ha soportado mis peores momentos. Este camino tampoco ha sido fácil para ti, pero gracias por tirar de mí cuando más lo necesitaba y hacer que saliera el sol en los días más grises.

Por último y no menos importante quiero agradecer a mi familia todo su apoyo. Gracias Cel por ser una fuente de motivación y alegría. En especial, quiero agradecer a mis padres todo el esfuerzo, apoyo incondicional y confianza depositada en mí. Gracias por haber creído en mí en todo momento, por la educación que me habéis dado y por ayudarme a conseguir mis sueños. En realidad, esta tesis es más vuestra que mía, porque todo lo que soy ha sido gracias a vosotros. Nunca podré agradeceréoslo lo suficiente.

Gracias por todo.

INDICE:

1. Introducción y Objetivos	1
Interferencias electromagnéticas y apantallamiento.....	3
1.1. Aspectos teóricos del apantallamiento electromagnético	4
1.1.1. Mecanismos de apantallamiento: Reflexión.....	7
1.1.2. Mecanismos de apantallamiento: Reflexiones múltiples	7
1.1.3. Mecanismos de apantallamiento: Absorción.....	8
i. Atenuación de la energía en materiales conductores	8
ii. Atenuación de la energía en materiales magnéticos	9
1.2. Materiales apantallantes de la radiación electromagnética	10
1.3. Evolución de los materiales compuestos poliméricos carbonáceos usados como apantallantes electromagnéticos.....	13
1.3.1. Nanofibras carbonáceas en matrices poliméricas.....	13
1.3.2. Materiales basados en espumas	17
1.3.3. Inclusiones de nanopartículas magnéticas.....	19
1.4. Formación de aerogeles	20
1.4.1. Autoensamblaje por congelación	21
1.4.2. Tratamiento hidrotérmico	22
Objetivos.....	25
Bibliografía.....	27
2. Materiales, Síntesis y equipos	37
2.1. Materiales de partida	39
2.2. Síntesis de los materiales.....	40
2.2.1. Síntesis de los sistemas MWCNT: Quitosano.....	40
2.2.2. Preparación de los aerogeles híbridos GR:MWCNT	42
2.2.3. Preparación de los sistemas GR tratados térmicamente (GR:TT)	43
2.2.4. Preparación de los aerogeles GR decorados con nanopartículas de magnetita (GR:Mag)	44

2.2.5. Infiltrado con resinas epoxi	44
2.3. Equipos y métodos operativos.....	46
2.3.1. Caracterización de los aerogeles	46
2.3.2. Técnicas microscópicas	50
2.3.3. Caracterización electromagnética.....	51
Bibliografía.....	57
3. Caracterización de los Materiales de partida	59
3.1. Nanotubos de Carbono oxidados	61
3.2. Óxido de grafeno.....	66
4. Caracterización de los aerogeles	75
4.1. Sistemas MWCNT: quitosano con diferente porosidad.....	77
4.1.1. Caracterización estructural de los aerogeles: SEM y porosimetría de mercurio.....	77
4.2. Sistemas GR:MWCNT preparados por tratamiento hidrotérmico.....	82
4.2.1. Efecto del tratamiento hidrotérmico en el GO y MWCNT	84
4.2.2. Caracterización estructural de los sistemas GR:CNT	87
4.2.3. Efecto del tratamiento hidrotérmico en la estabilidad y la estructura cristalina de los aerogeles: TGA y DRX.	90
4.3. Aerogeles de grafeno reducido: efecto del tratamiento térmico (GR:TT)	93
4.3.1. Caracterización morfológica y estructural	95
4.4. Aerogeles de grafeno reducidos decorados con nanopartículas magnéticas	100
4.5. Tg en los materiales compuestos aerogel/resina epoxi	106
Bibliografía	107
5. Caracterización electromagnética.....	113
5.1. Sistemas MWCNT: Quitosano con diferente porosidad.....	115
5.1.1. Caracterización eléctrica de los sistemas MWCNT: quitosano	115
5.1.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de potencias.....	121
5.1.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnético	124
5.2. Sistemas GR:MWCNT preparados por tratamiento hidrotérmico.....	129
5.2.1. Caracterización eléctrica de los sistemas GR:MWCNT	129

5.2.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de Potencias	133
5.2.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnético... ..	134
5.3. Aerogeles de grafeno reducido: efecto del tratamiento térmico (GR:TT)	136
5.3.1. Caracterización eléctrica.	136
5.3.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de potencias.....	138
5.3.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnética	139
5.4. Aerogeles de grafeno reducido decorados con nanopartículas magnéticas	140
5.4.1. Efecto del tratamiento con microondas	140
5.4.2. Caracterización eléctrica y magnética del aerogel de grafeno reducido decorado con magnetita.....	141
5.4.3. Apantallamiento electromagnético.....	142
Bibliografía.....	141
6. Conclusiones.....	149

Abreviaturas

MWCNT	Nanotubos de carbono
MWCNTox	Nanotubos de carbono oxidados
GO	Óxido de grafeno
GR	Óxido de grafeno reducido
EM	Electromagnético
EMI	Interferencia Electromagnética
SE	Eficiencia de Apantallamiento
SET	Eficiencia de Apantallamiento Total
SER	Eficiencia de Apantallamiento de Reflexión
SEA	Eficiencia de Apantallamiento de Absorción
NP	Nanopartícula
TT	Tratamiento Térmico

Técnicas instrumentales

BET	Teoría de Brunauer–Emmett–Teller
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
DRX	Difracción de Rayos X
VSM	Magnetometría de Vibración de la muestra

TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
XPS	Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X
VNA	Analizador de Redes vectorial
AC	Corriente Alterna
DC	Corriente Continua

Símbolos

Símbolo	Nombre
ω	Frecuencia angular
ρ	Densidad
f	Frecuencia
P	Potencia
μ	Permeabilidad compleja
μ_r	Permeabilidad relativa compleja
μ'	Parte real de μ_r
μ''	Parte imaginaria de μ_r
ϵ	Permitividad compleja
ϵ_r	Permitividad relativa compleja
ϵ'	Parte real de ϵ_r
ϵ''	Parte imaginaria de ϵ_r
H_C	Coercitividad
M_r	Magnetización remanente
M_s	Magnetización de saturación
SE	Eficiencia de Apantallamiento
R	Resistencia
σ	Conductividad
δ	Espesor de piel
η	Impedancia

Capítulo 1

Introducción y Objetivos

Capítulo 1. Introducción & objetivos

1.1. Interferencias electromagnéticas y apantallamiento

Una interferencia electromagnética (EMI por sus siglas en inglés: Electromagnetic Interference) es cualquier perturbación producida por una onda electromagnética. Las emisiones de estas EMI pueden provenir tanto de fuentes terrestres (antenas, dispositivos electrónicos) como extraterrestres (satélites, rayos cósmicos), así como tener un origen natural (rayos, descargas electrostáticas) o artificial. Los equipos electrónicos, por su propio funcionamiento emiten interferencias electromagnéticas que alcanzan a otros aparatos.^[1] El problema surge cuando estas interferencias provenientes de un emisor se acoplan a la señal principal del receptor, lo que puede perturbar su funcionamiento e incluso, incapacitarlo para la aplicación para la que fue diseñado.^[2]

Para que las EMI generen un problema es necesario que exista un emisor generador de perturbaciones, un receptor afectado por ellas y un medio de propagación. Las perturbaciones generadas por el emisor se pueden acoplar al receptor por conducción o por radiación. Las interferencias por conducción se dan cuando el medio de propagación es un conductor eléctrico que une al emisor con el receptor. Las interferencias por radiación se dan entre un emisor y receptor alejados una cierta distancia en el espacio (distancia $> \lambda/2\pi$) y se da por medio de los campos electromagnéticos. Las interferencias por radiación pueden ser a su vez de tipo inductivo (acoplamiento a través del campo eléctrico) o capacitivo (acoplamiento a través del campo magnético). Para evitar el acoplamiento por conducción se suelen usar dispositivos (como los transformadores) que transmiten la energía eléctrica sin que exista conexión física entre el emisor y el receptor. Para evitar el acoplamiento por radiación es necesario un apantallante físico que aisle al emisor o al receptor de las EMI. El apantallamiento electromagnético es la capacidad de atenuación o supresión de las EMI por medio de un blindaje físico capaz de interactuar con estas ondas.

El amplio desarrollo de las telecomunicaciones y equipos electrónicos de los últimos años hace que hoy en día se busquen apantallantes para la banda de frecuencias de las microondas (300MHz-300GHz), intervalo en el que operan todas estas nuevas tecnologías: dispositivos de comunicación, satélites, radares, terminales inalámbricos y

la mayoría de los equipos utilizados para aplicaciones militares, aeroespaciales y médicas. Los sectores en los que se necesitan apantallantes electromagnéticos son por ejemplo en electrónica (ordenadores personales y teléfonos móviles), aeroespacial (satélites y aeronaves) y automoción (circuitos integrados).^[3] Dentro del campo de la ingeniería aeroespacial, un reto a superar es el relacionada con la invisibilidad de los aviones ante los radares (tecnología furtiva). El funcionamiento de los radares se basa básicamente en la emisión de ondas electromagnéticas que se reflejan en el objetivo y se reciben en la misma posición del emisor. Si los objetivos están recubiertos de materiales que eviten la reflexión de estas ondas electromagnéticas, serán indetectables por los radares. Es por lo que, para esta aplicación específica, se necesitan materiales absorbentes de radares. Como se verá más adelante, existen dos mecanismos por los que un material puede apantallar la radiación electromagnética, reflexión y absorción. El principal desafío hoy en día es poder controlar y modular el mecanismo por el cual, una onda electromagnética es apantallada por un material. Además de esto, se requieren apantallantes que sean capaces de absorber la radiación electromagnética para evitar las perturbaciones de las ondas reflejadas a otros equipos electrónicos.^[2] Asimismo, no se demanda únicamente materiales que sean buenos apantallantes, sino que se busca también que cumplan con los criterios específicos de cada diseño de ingeniería. Algunos de los requisitos que deben cumplir los materiales apantallantes son: resistencia química y a la corrosión, ligereza, flexibilidad, facilidad de procesamiento y rentabilidad.

1.2. Aspectos teóricos del apantallamiento electromagnético

Cuando una onda electromagnética llega al primer plano de incidencia de un material homogéneo, esta onda con una energía incidente (E_I) puede reflejarse o transmitirse dentro del material. La porción de onda que entra dentro del material puede atravesarlo hasta que se encuentre con el segundo plano del material en el cual de nuevo habrá una porción que lo atraviese y otra que se refleje (**Figura 1. 1**). Dentro del material la onda se va disipando en forma de calor por efecto Joule. Este proceso se repite sucesivamente hasta que cumple con los criterios establecidos en la ecuación 1:

$$E_I = \sum E_R + \sum E_A + \sum E_T \quad \text{(Ecuación 1. 1)}$$

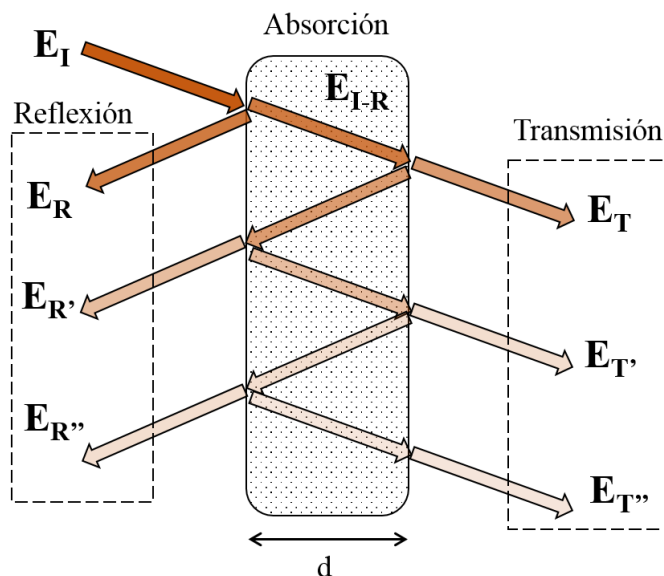


Figura 1. 1. Mecanismos del apantallamiento electromagnético: representación esquemática.

Tanto en los procesos de reflexión como de transmisión, las ondas generadas en cada plano de incidencia pueden causar interferencias constructivas y/o destructivas dependiendo del espesor de la muestra y de la frecuencia de estas ondas. De la misma forma, dentro de un material heterogéneo, la onda se va reflejando a medida que encuentra diferentes planos de incidencia, esto es lo que se conoce como reflexiones múltiples (**Figura 1. 2**).

De esta forma, la eficiencia de apantallamiento electromagnético de un material puede ser cuantificado como la suma de tres contribuciones: reflexión, absorción y reflexiones múltiples.

$$SE = SE_R + SE_A + SE_{MR} \quad (\text{Ecuación 1. 2})$$

La eficiencia de apantallamiento electromagnético puede ser expresada en función de la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra (η_0 y η), el espesor de la muestra (d) y el espesor de piel (δ):

$$SE = 20 \log \left(\frac{\eta}{4\eta_0} \right) + 20 \log \left(\exp \left(\frac{d}{\delta} \right) \right) + 20 \log \left(1 - \exp \left(\frac{-2d}{\delta} \right) \right) \quad (\text{Ecuación 1. 3})$$

donde el espesor de piel se define como el espesor al cual el valor de la corriente disminuye $1/e$ con respecto a su valor inicial y es función de la frecuencia(f), permeabilidad(μ) y conductividad(σ):

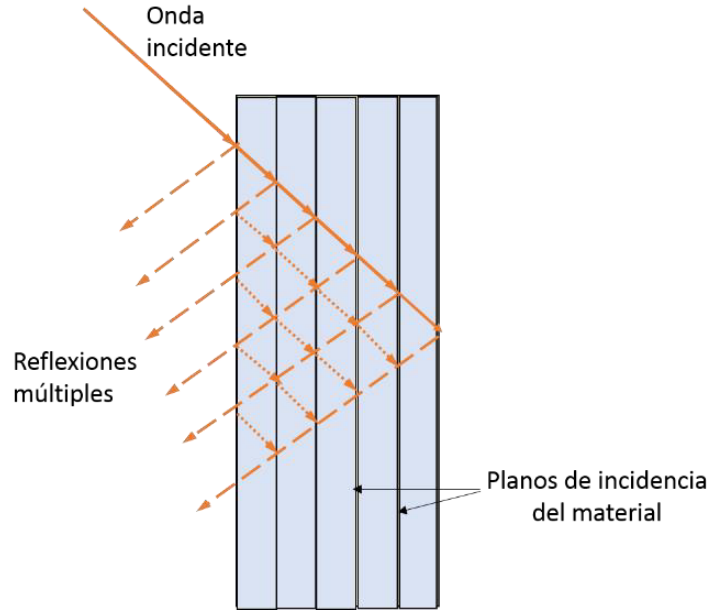


Figura 1. 1. Reflexiones múltiples en los diferentes planos de incidencia de un material heterogéneo apantallante.

$$\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2} \quad \text{(Ecuación 1. 4)}$$

La impedancia puede expresarse como la relación entre los campos eléctrico y magnético, donde j representa un valor imaginario y ϵ la permitividad compleja:

$$\eta = \frac{|E|}{|H|} = \left(\frac{j2\pi f \mu}{\sigma + j2\pi f \epsilon} \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 1. 5)}$$

Si la conductividad del medio de propagación puede considerarse cero y la conductividad del material conductor es ($\sigma \gg 2\pi f \epsilon$), la **Ecuación 1. 5** se puede simplificar a:

$$\eta_0 = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad y \quad \eta_0 = \left(\frac{2\pi f \mu}{\sigma} \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 1. 6)}$$

donde el subíndice 0 hace referencia a los valores en el vacío. Las reflexiones múltiples pueden ser despreciadas cuando el espesor de la muestra es mayor que el espesor de piel según la teoría de SchelKunoff.^[4,5] En estas condiciones, la radiación absorbida es tan grande que no existe la posibilidad de que se formen interferencias constructivas y/o destructivas entre las ondas provenientes de las reflexiones múltiples. de esta forma, quedan solo dos mecanismos posibles de apantallamiento

electromagnético: reflexión y absorción. Teniendo esto en cuenta y usando la **Ecuación 1.4** y la **Ecuación 1.6**, la eficiencia de apantallamiento electromagnético total puede ser expresada como:

$$SE = \left[39.5 + 10 \log \left(\frac{\sigma}{2\pi f \mu} \right) \right] + \left[8.7 d (\pi f \mu \sigma)^{1/2} \right] \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

La eficiencia de apantallamiento electromagnético puede ser determinada usando los coeficientes de reflexión (R), absorción (A) y transmisión (T) como función de las potencias incidente (P_I) y reflejada (P_R):

$$R = \frac{P_R}{P_I}; T = \frac{P_T}{P_I}; A = 1 - (R + T) \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

Usando estos coeficientes, el apantallamiento electromagnético puede ser expresado como:

$$SE = 10 \log \left(\frac{1}{T} \right); SE_R = 10 \log \left(\frac{1}{1-R} \right); SE_A = 10 \log \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

1.2.1. Mecanismos de apantallamiento: Reflexión

El primer mecanismo que ocurre cuando una onda electromagnética alcanza el primer plano de incidencia de un material apantallante es la reflexión. Según la **Ecuación 1.3** cuanto mayor sea la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra mayor será la reflexión. Para que ocurra la reflexión, la muestra tiene que ser conductora de acuerdo con la **Ecuación 1.3** y **Ecuación 1.5**.

La mayoría de materiales que se usan para aplicaciones reflejantes son metales debido a su alta conductividad eléctrica. También se pueden usar materiales compuestos que contengan fibras conductoras, pero para obtener altas pérdidas por reflexión en estos materiales se debe alcanzar el límite de percolación, es decir, es necesario que haya conectividad entre los caminos conductores.

1.2.2. Mecanismos de apantallamiento: Reflexiones múltiples

El tercer término de la **Ecuación 1.3** está relacionado con las reflexiones múltiples. Este factor es importante solo cuando los materiales tienen un espesor muy pequeño o a bajas frecuencias (por debajo de 20kHz).^[3]

Su contribución negativa (se ha observado que este término debe tener valores negativos siempre) al apantallamiento global puede ser despreciado cuando el espesor del apantallante sea mayor que el espesor de piel (δ) o cuando de acuerdo con la teoría de Schelkunoff el valor de SE_A sea mayor que 10 dB.^[7] Sin embargo, si el espesor del apantallante es menor que el espesor de piel, la influencia de las reflexiones múltiples serán significativas y disminuirá el apantallamiento global.^[5] El espesor de piel es inversamente proporcional a la frecuencia (**Ecuación 1.4**), por lo que aumentando la frecuencia se podrá obviar el efecto de las reflexiones múltiples en materiales de poco espesor.

1.2.3. Mecanismos de apantallamiento: Absorción

Existen diferentes mecanismos a través de los cuales la onda electromagnética se puede acoplar a un material y toda una serie de formas en las que la energía puede ser disipada a lo largo del apantallante. Los principales mecanismos de disipación para materiales no magnéticos son pérdidas dipolares (para aislantes dieléctricos) y pérdidas por conducción. Los materiales magnéticos presentan también pérdidas de tipo magnético como pérdidas por histéresis, resonancia de paredes de dominio y resonancia de espín-electrón aparte de las pérdidas por conducción.

i. Atenuación de la energía en materiales conductores

En materiales conductores, la absorción está relacionada con la permitividad compleja (ϵ) y la tangente de pérdidas ($\tan \delta$). La permitividad compleja es la propiedad física que describe la interacción entre la materia y el campo electromagnético, y está relacionado tanto con las propiedades estructurales del material como con las propiedades físico-químicas del mismo.

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \text{(Ecuación 1. 10)}$$

La permitividad compleja mide la capacidad de un material para absorber y almacenar la energía eléctrica y está formada por una parte real (ϵ'), que describe la capacidad de un material para almacenar energía cuando se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico e influye en la distribución del campo eléctrico y en la fase de las ondas que viajan a través del material, y una parte imaginaria (ϵ'') que describe la capacidad de disipar energía en respuesta al campo eléctrico aplicado o a los diversos mecanismos de polarización, lo que comúnmente resulta en generación de calor (efecto

Joule).^[8] La tangente de pérdidas ($\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$) muestra la capacidad del material para convertir la energía en calor. Para que la energía se disipe en forma de calor por efecto Joule es necesario que los apantallantes posean buena conductividad térmica. Cuando las ondas entran y se propagan a través de un material dieléctrico el campo interno que se genera induce movimientos de traslación de cargas libres o enlaces tales como electrones o iones y complejos rotacionales como dipolos. Las fuerzas de inercia, elásticas y de fricción se oponen a estos movimientos inducidos lo que causa pérdidas; como consecuencia de esto se produce el calentamiento del material.

ii. Atenuación de la energía en materiales magnéticos

De forma análoga a las pérdidas eléctricas, las pérdidas que ocurren debido a un campo magnético dependiente del tiempo pueden ser descritas por medio de la permeabilidad compleja:

$$\mu_r = \mu' - i\mu'' \quad \text{(Ecuación 1. 11)}$$

donde μ' es la permeabilidad, μ'' describe las pérdidas magnéticas y $\tan \delta_\mu (\mu''/\mu')$ es la tangente de pérdidas magnéticas.

En materiales magnéticos, la tangente de pérdidas puede ser expresada en función de tres contribuciones:

$$\tan \delta_\mu = \tan \delta_h + \tan \delta_e + \tan \delta_r \quad \text{(Ecuación 1. 12)}$$

donde $\tan \delta_h$, $\tan \delta_e$ y $\tan \delta_r$ son las tangentes de pérdidas magnéticas debidas a la histéresis, las corrientes de Foucault y las corrientes residuales respectivamente.

La energía es disipada en un material magnético debida al ciclo de histéresis se debe a que el proceso de magnetización y desmagnetización provoca un calentamiento en el material que indica disipación de la energía. Estas pérdidas se deben a la diferencia entre la energía transferida al campo durante la magnetización y la que se devuelve en la desmagnetización. Se ha demostrado que el valor de estas pérdidas coincide con el área encerrada por el contorno del ciclo de histéresis. Para materiales con alta conductividad como pueden ser los metales, o muestras de grandes dimensiones donde el espesor de piel es menor que las dimensiones de la muestra, la influencia de las corrientes de Foucault en el campo magnético es despreciable.

1.3. Materiales apantallantes de la radiación electromagnética

Tradicionalmente, los materiales más usados como apantallantes son metales,^[9–11] los cuales, poseen una alta capacidad de reflexión de las ondas electromagnéticas debido a los electrones libres que poseen en su estructura, lo que les proporciona una alta conductividad y un bajo espesor de piel.^[11–13] También existen otras opciones muy usadas y comercializadas hoy en día como pueden ser pinturas apantallantes o matrices poliméricas que tienen incorporadas polvo o fibras metálicas como relleno conductor.^[11] Todos estos materiales son capaces de apantallar la radiación electromagnética ya sea por reflexión o absorción, pero poseen ciertos inconvenientes como son baja ligereza, altos costes, dificultades de procesamiento y reproducibilidad y susceptibilidad a la corrosión lo que hace que disminuyan tanto sus propiedades mecánicas como eléctricas.^[14]

Actualmente, la investigación de nuevos materiales funcionales se centra en materiales compuestos poliméricos. Los polímeros ofrecen ventajas frente a los metales o cerámicos debido a que se conforman fácilmente, son muy versátiles, ya que se pueden preparar en una gran variedad de configuraciones y formulaciones, y son más ligeros. Aunque los polímeros son transparentes a la radiación electromagnética, existen diferentes estrategias para transformarlos en apantallantes, entre las que destaca la incorporación de fibras conductoras a las matrices poliméricas.

Los primeros refuerzos que se incorporaron fueron materiales de carbono como grafito, carbón negro y fibras de carbono^[3,6,15], sin embargo, estos refuerzos poseen altos límites de percolación y una pobre dispersabilidad, lo que causa unos insuficientes valores de conductividad y, por lo tanto, insuficientes resultados en blindaje.^[16–18] Esto causó que el interés cambiara rápidamente a los nanocarbonos, ya que son fácilmente funcionalizables lo que permite su dispersión en diferentes medios y, además, con fracciones en peso menores se podían obtener compuestos más conductores debido a que sus límites de percolación son bajos.^[19–21] Por lo tanto, los refuerzos con nanocarbonos son adecuados para apantallar en el rango de los GHz. En este contexto, el grafeno, las nanofibras y los nanotubos de carbono, que tienen una alta superficie específica y mayor relación de aspecto que sus análogos micrométricos, son candidatos prometedores para la preparación de materiales apantallantes.

1.3.1. Materiales absorbentes

Los materiales absorbentes tradicionales se clasifican en materiales adaptadores de impedancia y absorbentes resonantes (pantallas de Salisbury). Los adaptadores de impedancia (piramidales) son materiales que adecúan la impedancia entre el medio incidente y el material absorbente. Estos materiales suelen ser materiales gruesos con estructuras piramidales o cónicas que se colocan perpendiculares a la superficie.^[22] La interfaz de estas estructuras hace que la transición entre la impedancia del medio y la del material sea de forma gradual (**Figura 1. 3**). La desventaja de estos materiales absorbentes son su grosor y fragilidad. Por lo general, son usados para cámaras anecoicas.

Las pantallas de Salisbury están basadas en una estructura tipo sándwich donde un dieléctrico se encuentra entre dos capas conductoras. Cuando una onda electromagnética incide sobre la primera capa, parte de la radiación se refleja, pero hay otra porción que penetra y atraviesa la lámina dieléctrica hacia la otra capa conductora. En el segundo plano de incidencia (segunda lámina conductora) parte de la radiación vuelve a reflejarse en la misma dirección que la primera onda reflejada. Las radiaciones reflejadas en el primer y segundo plano de incidencia pueden generar interferencias constructivas o destructivas. Si el grosor del dieléctrico corresponde a un número proporcional a un cuarto de la longitud de onda con la que se trabaja, la distancia extra que recorrerá la segunda onda reflejada con respecto a la primera introducirá un desfase de 180° y hará que ambas ondas reflejadas se combinen y cancelen por interferencia destructiva. De esta forma, no habrá reflexión. Este proceso es equivalente en un material homogéneo con una conductividad moderada (**Figura 1. 4**). Sin embargo, en estos materiales pueden existir procesos de disipación entre en primer y el segundo plano de incidencia. Esto hace que las interferencias producidas sean menores.^[23]

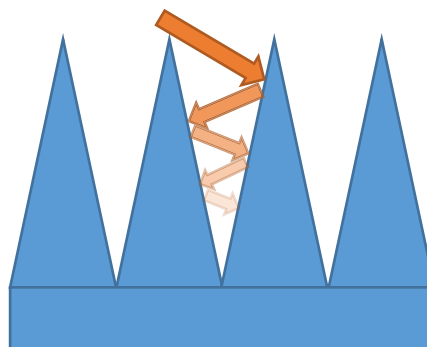


Figura 1. 3. Adaptador de impedancias mediante estructuras piramidales.

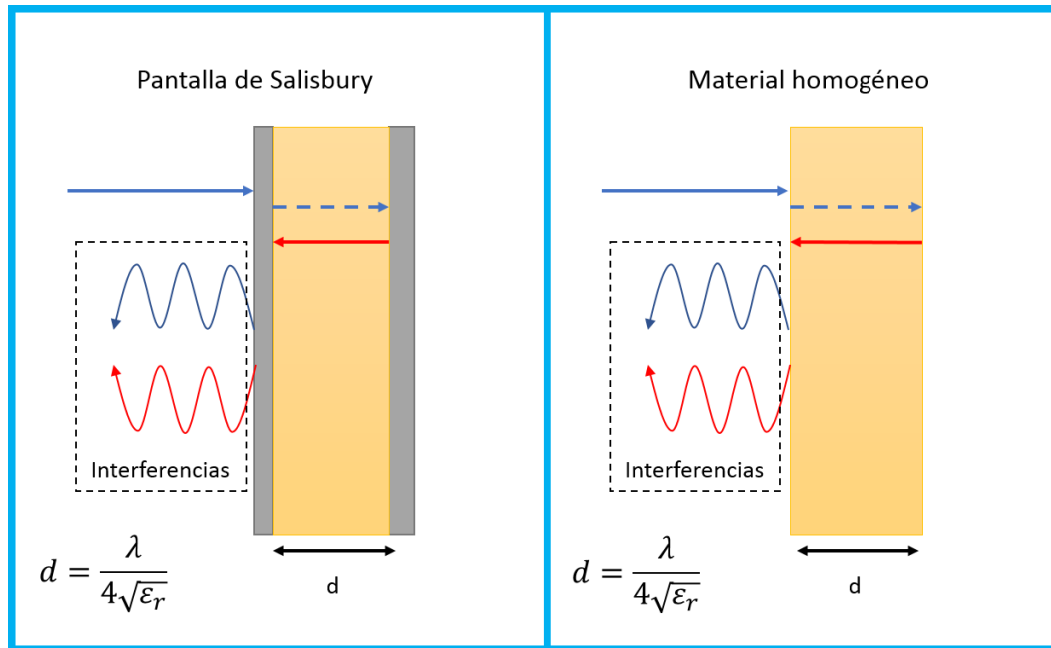


Figura 1. 2. Interferencias entra las porciones de ondas reflejadas en el primer y segundo plano de incidencia en una pantalla de Salisbury y en un material conductor homogéneo.

La demanda de materiales que sean capaces de absorber la radiación electromagnética en el rango de frecuencias de las microondas es cada vez mayor. Este tipo de materiales absorbentes se diseñan típicamente variando diferentes parámetros tanto estructurales (morfología, forma, tamaño) como intrínsecos (permitividad, permeabilidad) para que la reflexión sea mínima, y que la radiación electromagnética sea capaz de penetrar dentro del material.

Cuando una onda electromagnética se propaga por el vacío con una impedancia (η_0) e interacciona con el primer plano de incidencia de un material de impedancia (η) tiene lugar una reflexión parcial. El coeficiente de reflexión en la interfase vacío/material puede ser expresado como:^[3]

$$R = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} \quad \text{(Ecuación 1. 13)}$$

Este coeficiente de reflexión será cero cuando $\eta = \eta_0$. La impedancia del vacío depende tanto de la permitividad como de la permeabilidad en el vacío y viene dada por la siguiente expresión:

$$\eta_0 = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0}\right)^{1/2} \approx 377 \text{ ohms} \quad (\text{Ecuación 1. 14})$$

Como se observa en la ecuación, un material que posea una impedancia de 377 ohms no reflejará la radiación incidente, siempre y cuando el medio incidente sea el vacío.

Para que un material sea capaz de absorber la radiación electromagnética, además de minimizar las pérdidas por reflexión es necesaria la atenuación de la onda una vez que ha penetrado dentro del material. La potencia de la onda incidente decrece exponencialmente con la distancia d , por medio del factor $e^{-\gamma d}$. γ es la constante de atenuación del material y puede ser expresada como:^[24]

$$\gamma = -(\mu_0 \epsilon_0)^{\frac{1}{2}} \omega (a^2 + b^2)^{\frac{1}{4}} \text{sen} [(1/2)\tan^{-1}(-a/b)] \quad (\text{Ecuación 1. 15})$$

donde $a = (\epsilon' \mu' - \epsilon'' \mu'')$ y $b = (\epsilon' \mu'' - \epsilon'' \mu')$. Para conseguir la atenuación total de la radiación incidente en un material de un espesor pequeño, el valor de γ debe ser alto, lo que implica que los valores tanto de la parte real como de la imaginaria de la permitividad y de la permeabilidad deben ser altos. Sin embargo, esta condición para obtener un alto valor de constante de atenuación debe ser moderada con la condición de minimizar la reflexión (**Ecuación 1. 13**), donde los altos valores de permitividad y permeabilidad causarían altos coeficientes de reflexión.

Por lo tanto, en el diseño de un material absorbente se debe alcanzar un compromiso entre minimizar la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra y obtener altos valores del coeficiente de atenuación.

1.4. Evolución de los materiales compuestos poliméricos carbonáceos usados como apantallantes electromagnéticos

1.4.1. Nanofibras carbonáceas en matrices poliméricas

En las últimas décadas, se han realizado una gran cantidad de estudios sobre materiales compuestos obtenidos por simple dispersión del nanomaterial en una matriz. En este tipo de materiales compuestos cuando la concentración de partículas conductoras (grafeno /MWCNT) sobrepasa cierto umbral (límite de percolación),^[23] las partículas entran en contacto unas con otras, formando un camino continuo por donde los electrones son capaces de moverse, y en este punto, la conductividad eléctrica aumenta drásticamente

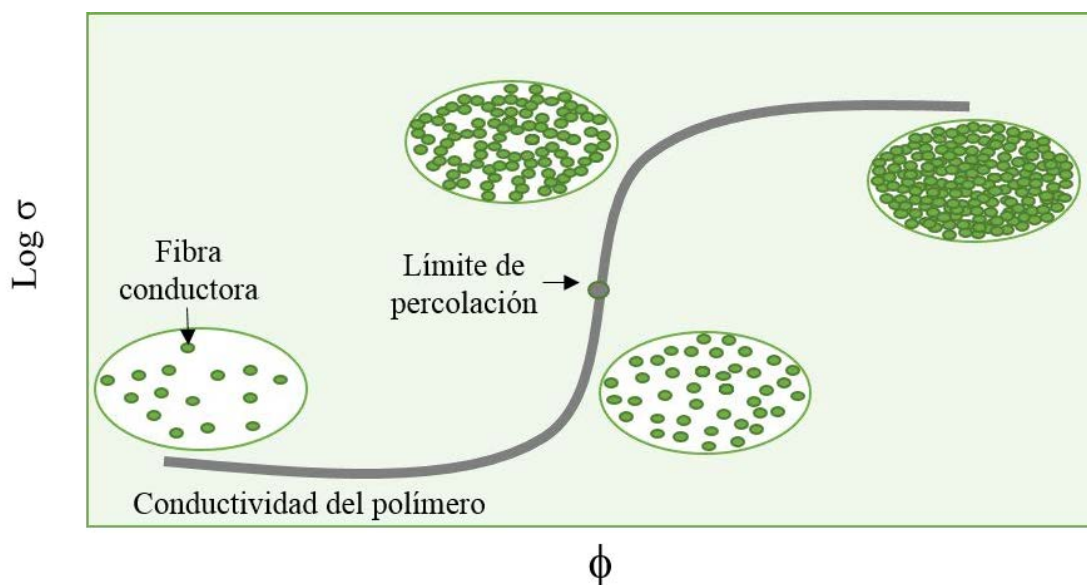


Figura 1. 3 Variación esquemática de la conductividad eléctrica en función de la fracción en volumen de fibra conductora en un material compuesto.

como se observa en la **Figura 1. 13**.^[25] El límite de percolación depende de factores como la forma, la concentración y la buena dispersión del refuerzo en la matriz.^[26]

La **Tabla 1. 1** y **Tabla 1. 2** muestran diferentes trabajos realizados con dispersiones de nanotubos de carbono y grafeno respectivamente con diferentes matrices poliméricas por diferentes métodos de preparación y sus resultados en EMI SE. Como tendencia general se puede observar que la adición de fibra conductora aumenta la conductividad y la eficiencia de apantallamiento electromagnético en los materiales compuestos a los mismos rangos de frecuencias. Jia y col.^[46] confirman que para obtener un valor de 20 dB (el valor mínimo de SE_T necesario para aplicaciones comerciales), se necesita como mínimo un valor de conductividad de 1S/m. También es importante comentar que el espesor de la muestra es un factor importante que hay que tener en cuenta como se indica en la **Ecuación 1. 3**.^[44] Las técnicas usadas para la preparación de los materiales compuestos influyen tanto en SE_T como en la conductividad de los materiales compuestos. Al-Saleh y col.^[42] han comparado varias técnicas de preparación y han concluido que el mejor método para obtener buenos valores de EMI SE es mediante la mezcla de los materiales fundidos.^[4] La razón es porque en esta técnica los nanotubos de carbono se encuentran localizados en la superficie externa de las partículas poliméricas.

Tabla 1. 1 EMI SE de materiales compuestos MWCNT/polímeros.

Matriz	% MWCNT	Espesor (mm)	σ (S/m)	SE_T (dB)	Ref.
PU	22 wt %	0.1	5	20	[27]
PU	10wt %	>0.2	12.4	29	[28]
PU	5 wt %	2	100	22	[29]
PU	10 wt %	2.5	790	41.6	[30]
PU/PEDO	30 wt %	2.5	275	45	[31]
PU	76 wt %	1	2100	80	[32]
PU	10 wt %	2	N/A	5	[33]
Celulosa	9.1 wt %	0.2	375	20	[34]
PS	15 wt %	N/A	0.1	19	[35]
PMMA	40 wt %	0.06-0.16	3000	27	[36]
PMMA	10 vol %	2.1	150	40	[37]
Epoxi	15 wt %	1.5	15	30	[20],[38]
PC	15 wt %	6	1000	28	[39]
PTT	10 wt %	1.5-2	30	42	[40]
PVDF	3.5 wt %	1.1	100	17.7	[41]
UHMWP	10 wt %	1	100	50	[42]
PEDOT	15 wt %	2.8	1935	58	[43]
HDPE	18 wt %	3	1000	58	[44]
PE	5 wt %	2.1	80	46.4	[45,46]
PANI	2 wt %	N/A	0.006	20	[47]
PANI	1 wt. %	N/A	14	19.4	[33]

Dependiendo de la longitud de los MWCNT que se usen también aparecen diferencias en el EMI SE. Gupta y col.^[28] y Huang y col.^[38,48] han demostrado que cuanto mayor es la longitud de los MWCNT, mayor es la conductividad y, por ende, mejores son los resultados de EMI SE. Esto es debido a que los nanotubos de carbono más largos poseen mayor relación de aspecto (L/d), lo que hace que los límites de percolación se obtengan a menores fracciones en peso.

Tabla 1. 2. EMI SE de materiales compuestos grafeno/polímeros.

Matriz	% Grafeno	Espesor (mm)	σ (S/m)	SET (dB)	Ref.
PU	10 wt%	2	N/A	5	[49]
epoxi	15 wt. %	N/A	10	21	[50]
PANI	0.15 wt. %	2.5	N/A	45.1	[51]
PANI	1 wt. %	N/A	930	24.3	[52]
PEI	6 vol%	2.3	10^{-3}	44	[53]
PVDF	0.5 wt %	N/A	10^{-4}	20	[54]
P3HT	90 wt%	2	9000	>40	[55]
PI	16 wt. %	8	10^{-4}	21	[56]

El tipo de MWCNT usados (siendo los tipos principales: SWMWCNT and MWMWCNT) también tienen un efecto importante en los parámetros de EMI SE. Comparado con los SWMWCNT, los MWMWCNT presentan mayor número de defectos lo que causa mayores valores de permitividad. Ha sido reportado que los defectos e impurezas que se muestran en los MWCNT puede ser un impedimento para que se lleven a cabo de forma adecuada los procesos de polarización y de pérdidas óhmicas en los materiales compuestos. ^[44,46] Esto hace que los MWMWCNT posean mayores eficiencias de apantallamiento donde el mecanismo predominante es la absorción.

La alineación de los MWCNT también tiene gran repercusión en las propiedades eléctricas y en el límite de percolación.^[22] Cuando los están alineados, existen pocos contactos entre los tubos. Esto reduce la conductividad eléctrica y aumenta el límite de percolación.

Diferentes autores han estudiado el efecto de añadir diferentes fibras conductoras a la misma matriz. Bhattacharya y col. han demostrado la alta eficiencia de las láminas de grafeno comparadas con los nanotubos de carbono cuando son dispersados en poliuretano (8dB vs. 5 dB a una composición de 10% de fibra conductora).^[33] Chen y col. han reportado la conductividad eléctrica y EMI SE de materiales compuestos de polianilina variando la fibra conductora: SWMWCNT, nanoláminas de grafito o fibras híbridas. ^[52]

Los materiales compuestos han sido preparados por polimerización in situ. La conductividad de los materiales compuestos han sido 14 S/m y 930 S/m añadiendo un 1% en masa de SWMWCNT y nanoláminas de grafito respectivamente. El composite híbrido con el mismo porcentaje en carga posee un alto valor de conductividad (1620S/m). Los valores de SE_T fueron 19.4, 24.3 y 27 dB para las muestras al 1% en peso de SWMWCNT, nanoláminas de grafito y los híbridos respectivamente.

1.4.2. Materiales basados en espumas

Aunque los materiales compuestos con dispersiones de fibras conductoras basadas en carbono en matrices poliméricas presentan buenos resultados en apantallamiento electromagnético, la mayoría de trabajos no distinguen entre cual es el mecanismo por el que la radiación electromagnética es apantallada. Como se ha comentado anteriormente, para conseguir materiales que sean capaces de absorber la mayor parte de la radiación incidente es necesario minimizar la reflexión. Una forma de minimizar esta reflexión cada vez más extendida es el uso de materiales porosos. Cuando la radiación incide sobre la superficie de un material poroso, la radiación se distribuye entre los poros y las paredes de los mismos. La radiación reflejada únicamente será del aporte de la radiación incidente que haya chocado con las paredes de los poros, mientras que el resto de la radiación penetrará dentro del material por los poros (**Figura 1. 6**). De esta forma, la fracción y el tamaño de los poros creados en la superficie de un material conductor se puede usar para modular el fenómeno de la reflexión electromagnética. Si la reflexión disminuye, una gran fracción de la radiación incidente penetrará en el material y podrá ser apantallada por otro mecanismo (absorción).^[57]

Las espumas de materiales compuestos poliméricos pueden ser útiles para reducir la densidad de los materiales compuestos poliméricos descritos anteriormente, y pueden ser preparadas fácilmente usando diferentes técnicas: CO₂ supercrítico, generador químico de espumas, procesos de separación de fases, etc.

Este tipo de sistemas fueron reportados en primer lugar por Yang y col. que compararon espumas de PS cargadas con nanofibras de carbono^[35] y nanotubos de carbono.^[58] Para preparar estos materiales compuestos se ha usado AIBN (Azobisisobutironitrilo) como generador de espumas y una prensa caliente que

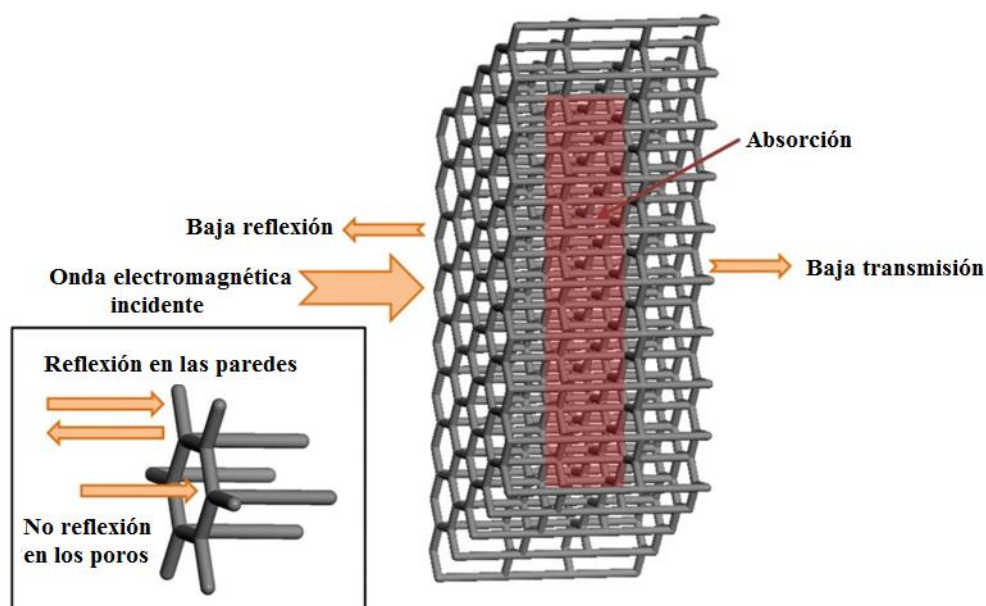


Figura 1. 4. Efecto de la porosidad en materiales basados en espumas.

descompone el AIBN y genera nitrógeno gas. La morfología muestra una estructura porosa con un tamaño de poro entre 40 y 170 micras. En este trabajo se demostró que los MWCNT son más eficientes en el apantallamiento electromagnético (SE=20 dB para materiales compuestos con un 7% de MWCNT) que las nanofibras de carbono. Thomassin y col. han trabajado extensamente en la minimización de las reflexiones en la banda de frecuencia K (18-27 GHz) usando espumas de polímeros reforzadas con MWCNT expandidas mediante CO₂ supercrítico.^[59,60] Controlando el tiempo de difusión de CO₂ dentro del material se obtienen espumas con una morfología porosa en gradiente que son capaces de absorber más del 90% de la radiación incidente.^[61,62]

En otros trabajos se ha usado grafeno como fibra conductora en espumas de matrices poliméricas. Zhang y col. han reportado la preparación de materiales compuestos grafeno/PMMA y usando también CO₂ supercrítico para la formación de espumas.^[63] También se han usado otras técnicas para preparar estos materiales compuestos con grafeno, por ejemplo, se han preparado mediante un proceso en tres pasos espumas de poliimida con óxido de grafeno reducido: polimerización *in situ*, separación de fases en ausencia de disolvente e imidación térmica.^[64] Yan y col.^[65] han preparado materiales compuestos porosos de PS/grafeno por moldeo por compresión y lixiviación. Empleando la separación de fases inducida por vapor de agua también se han producido espumas de polieterimida/grafeno muy ligeras. Los estudios realizados con espumas

indican que el uso de materiales porosos para la minimización de la reflexión es un método eficiente y además proporciona ligereza en los materiales preparados ya que las densidades son excepcionalmente bajas.^[66]

1.4.3. Inclusiones de nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son buenas candidatas para aplicaciones de absorción electromagnética a altas frecuencias ya que para un buen apantallamiento electromagnético se debe cumplir la condición de $\epsilon_r/\mu_r \sim 1$. Por ello, una combinación de buenas propiedades eléctricas y magnéticas es esencial para que un material sea un buen absorbente. Sin embargo, la permeabilidad compleja relativa de los materiales magnéticos disminuye debido a las corrientes parásitas inducidas por las ondas electromagnéticas.^[67] Por ello, el uso de nanopartículas magnéticas aisladas que posean un tamaño menor que el espesor de piel de las ondas electromagnéticas supone una mejora de la absorción evitando la formación de corrientes residuales que disminuyan la permeabilidad.^[68] Las nanopartículas superparamagnéticas tienen un pequeño valor de coercitividad que mejora la permeabilidad y, por lo tanto, las pérdidas magnéticas. Al introducir nanopartículas magnéticas en un material, aumentan tanto la permitividad compleja como la permeabilidad compleja. El aumento de la primera se debe a la existencia de múltiples relajaciones dieléctricas en los nanocompuestos magnéticos. De este modo, se mejora el rendimiento de adaptación de impedancia de estos materiales compuestos, lo que aumenta la capacidad de absorción.^[69] Por esta razón, existen numerosos estudios en los que se incorporan nanopartículas magnéticas con el fin de mejorar las eficiencias de apantallamiento electromagnético. Aunque se han llevado a cabo estudios incorporando nanopartículas magnéticas a matrices poliméricas,^[70–73] la mayoría de las investigaciones se han centrado en verificar el efecto sinérgico entre los constituyentes carbonosos y las nanopartículas magnéticas. La **Tabla 1. 3** recopila los trabajos más relevantes en este tipo de materiales compuestos.

En general se observa que la incorporación de nanopartículas magnéticas aumenta fuertemente la polarización y las pérdidas magnéticas lo que a su vez resulta en una mejora del apantallamiento electromagnético. La polarización interfacial de las nanopartículas contribuye a una mejora de la absorción que puede ser explicada usando un modelo resistencia/condensador.

Tabla 1. 3. EMI SE de materiales compuestos nanocarbones/polímero/NPs magnéticas.

Constituyente carbonáceo	Nanopartícula magnética	Matriz	SE _T (dB)	Ref.
MWMWCNT	γ -Fe ₂ O ₃	PANi	34.1	[74]
MWMWCNT	Fe ₃ O ₄	Cera	75	[75]
MWMWCNT	Fe ₃ O ₄	PANi/Cera	16	[75]
MWMWCNT	rGO-MnFe ₂ O ₄	PVDF	38	[76]
MWMWCNT	Fe ₃ O ₄	PC/SAN	32.5	[77]
SWMWCNT	Co/Ni	---	24	[67]
Grafeno	Fe ₃ O ₄	PANi	26	[78]
rGO	γ -Fe ₂ O ₃	PANi	51	[79]
rGO	Fe ₃ O ₄	---	41	[80]
rGO	Fe ₃ O ₄	PS	30	[81]
Grafeno	Fe ₃ O ₄	PEI	41.5	[82]
Grafeno	Ag/Ni	PANi	29.33	[83]
GO	Ferrofluido	cemento	46	[84]
GO/MWMWCNT	Ni	PE/PEO	>25	[85]
NT				
Nanofibra de carbono	Fe ₃ O ₄	epoxi	20	[86]
Nanofibra de carbono	Fe ₃ O ₄	PDMS	67.9	[87]

La combinación de rellenos conductores y nanopartículas magnéticas parece tener un efecto sinérgico en la eficacia del blindaje, ya que los resultados de apantallamiento son mejores que en los mismos materiales sin nanopartículas magnéticas.

1.5. Formación de aerogeles

Los aerogeles son conocidos en gran variedad de composiciones y son usados en numerosas aplicaciones que incluyen cromatografía, adsorción, separación, almacenamiento de gases, detectores aislamiento térmico y como soportes y materiales de intercambio iónico.^[88,89] La IUPAC define aerogel como: red no fluida compuesta de

partículas coloidales interconectadas formando la fase dispersa en un gas que generalmente es aire.^[90] Típicamente, la formación del aerogel se realiza mediante secado supercrítico de un gel coloidal húmedo (hidrogel). Dentro de sus características se incluyen: mesoporos de gran diámetro interconectados, densidades bajas ($\sim 0.004\text{--}0.5\text{ g/cm}^3$) y alta superficie específica. La formación de aerogeles es una técnica sintética tipo “bottom-up” y sigue el proceso de química sol-gel donde las partículas coloidales se forman al principio y después son alineadas y condensadas por fuerzas termodinámicas.^[91]

Existen diferentes rutas para la preparación de aerogeles con nanopartículas,^[92–97] entre las que destacan: i) plantilla de sacrificio, y ii) autoensamblaje. El método de usar plantillas de sacrificio exige una buena elección de dichas plantillas que aporten uniformidad en tamaño y bajo coste. Además, es necesario un tratamiento adicional para eliminar la plantilla usada. Sin embargo, los métodos de autoensamblaje entre los que destacan el autoensamblaje por congelación^[98,99] y el tratamiento hidrotérmico^[100–109] son métodos más económicos y eficientes para obtener aerogeles.

1.5.1. Autoensamblaje por congelación

Una forma de preparar aerogeles es mediante el método de congelación-liofilización, en la cual, se parte de una dispersión acuosa que se congela y será el propio hielo el que actuará como plantilla de sacrificio. Al congelarse la dispersión acuosa se formará el criogel, donde las partículas se unen y el agua se congelará formando unos cristales de hielo de un tamaño que variará con la velocidad de enfriamiento.^[98,110]

El principal reto por superar a la hora de preparar aerogeles, es la eliminación del disolvente para pasar del hidrogel o del criogel al aerogel. Esto es debido a que la evaporación del disolvente puede destruir la estructura porosa debido a las fuerzas intercapilares ejercidas sobre los poros durante el secado que puede llevar al colapso de los mismos.^[111] Es por ello, que los hidrogeles se secan normalmente por secado en condiciones supercríticas^[112,113] después de intercambios de disolventes (de agua a acetona o etanol y después a CO_2). Otra forma de eliminar las tensiones provocadas por la interfase líquido-vapor y evitar el colapso de los poros es el uso de la liofilización.^[111,114–117] Después de congelar el hidrogel (criogel), el disolvente es eliminado por sublimación a baja presión ($< 1\text{ mbar}$) para obtener el aerogel final. Durante

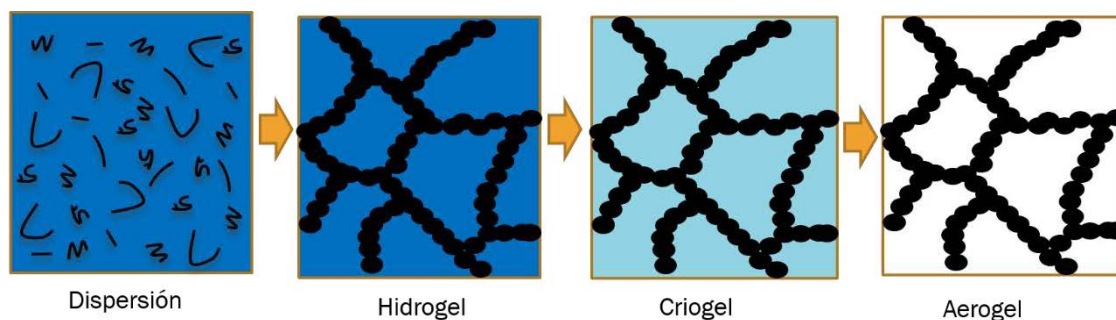


Figura 1. 5. Ilustración del proceso para la obtención de aerogel partiendo de una dispersión acuosa de nanopartículas.

el proceso de congelación, los cristales de hielo comprimen las paredes (debido a que el hielo ocupa más espacio que el agua líquida) lo que resulta en una estructura final más estable.

1.5.2. Tratamiento hidrotérmico

Se pueden preparar aerogel constituidos únicamente por nanopartículas carbonáceas a través de un simple tratamiento hidrotérmico directo. Este método de preparación tiene múltiples ventajas: es fácilmente escalable, se pueden controlar los parámetros estructurales y se consiguen extraordinarias propiedades mecánicas y alta reactividad química. Este tipo de proceso es el típicamente usado para preparar aerogel de grafeno. Se parte normalmente de una dispersión acuosa de óxido de grafeno (GO) y el ensamblaje ocurre a través de la reducción de este GO. Durante la reducción, el número de grupos funcionales oxigenados disminuye considerablemente lo que ocasiona una alta interacción hidrofóbica entre las láminas de óxido de grafeno reducido (GR). Estas interacciones causan la separación de fases entre las láminas de GR y el agua, lo que conduce a la gelificación final. El proceso de reducción en el tratamiento hidrotérmico se basa en la desprotonación del GO en agua a temperaturas relativamente bajas (~150-200°C), por lo que requiere el uso de un autoclave.

Aunque se desconoce el mecanismo de formación de la estructura porosa durante el tratamiento hidrotérmico, algunos autores como Hu y col. lo atribuyen a la gran cantidad de CO₂ que se genera durante la reducción hidrotérmica.^[101] El CO₂ generado queda retenido en el hidrogel durante el tratamiento, el cual, es en parte, el responsable

de la morfología microporosa final del aerogel. La retención del CO_2 es posible gracias a la densa estructura de multicapas de GO que se forman durante el tratamiento hidrotérmico. Esta retención es debida a que la difusividad del CO_2 en agua es mucho menor que en aire. Además, debido a la presión y temperatura a la que se da el tratamiento hidrotérmico, la coalescencia de diferentes burbujas de CO_2 es termodinámicamente favorable, lo que permite obtener burbujas de CO_2 con diámetros entre 20-300 nm.^[101] La coalescencia de burbujas es estable hasta los 210°C, temperatura a la cual, la formación de estas burbujas se vuelve inestable y estallan.^[118]

Otro factor que afecta a la formación de la estructura porosa es la concentración y tamaño de las láminas de GO. Existe una concentración crítica (que dependerá del tamaño inicial de las láminas de GO) que debe tener la dispersión inicial para que se dé el autoensamblaje de las láminas de GO.^[97] Durante el tratamiento hidrotérmico se da el apilamiento aleatorio entre las diferentes láminas de GO, pero los grupos oxigenados residuales permiten que una pequeña cantidad de agua quede retenida entre las redes del hidrogel formado. Un proceso posterior de liofilización permite la compresión de las paredes (**Figura 1. 8**) y la eliminación de esta agua residual para formar la estructura porosa final.

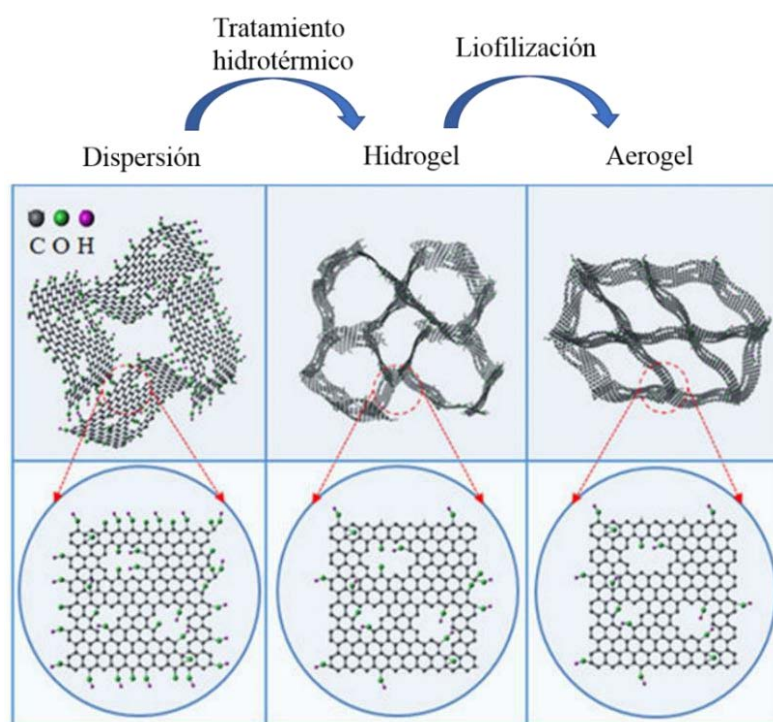


Figura 1. 6. Ilustración de la formación de las paredes de GO durante la formación del aerogel en el proceso hidrotérmico.

Además de CO_2 , durante el tratamiento hidrotérmico también se generan otras especies como H_2O , CO ^[118–120] y pequeños fragmentos orgánicos^[121,122]. Para la formación de CO_2 , los grupos funcionales del GO (epóxidos, hidroxilos y carbonilos) se oxidan a ácidos carboxílicos y posteriormente se experimenta la descarboxilación.

El proceso hidrotérmico comienza con una dispersión homogénea de óxido de grafeno, donde las láminas de GO están dispersas debido a la repulsión electrostática entre ellas. Durante el proceso de autoensamblaje, los grupos funcionales de GO son eliminados y transformados, en su mayoría a CO_2 . Además, se da la producción y/o desorción de pequeños fragmentos orgánicos. El proceso de reducción que se lleva a cabo provoca una disminución de la hidrofilicidad y la pérdida de cargas superficiales sobre las láminas de grafeno, lo que produce la unión entre las diferentes láminas de grafeno y la separación de fases entre el hidrogel de grafeno y el agua (**Figura 1. 9**).^[123]

En los últimos años han aumentado los estudios sobre la formación de aerogeles de grafeno mediante el uso de la reducción hidrotérmica. En estos trabajos se ha concluido que:

- ✓ El tiempo necesario para realizar la reducción hidrotérmica es <6 horas a una temperatura de 150-180°C.^[124,125]
- ✓ Durante el tratamiento hidrotérmico aproximadamente la mitad de la masa inicial de GO es reducido, alrededor de una cuarta parte de la masa inicial de GO es oxidada a CO_2 , y alrededor de un 8% de esta masa inicial es transformada a fragmentos orgánicos de bajo peso molecular (~300-700g/mol).^[101]

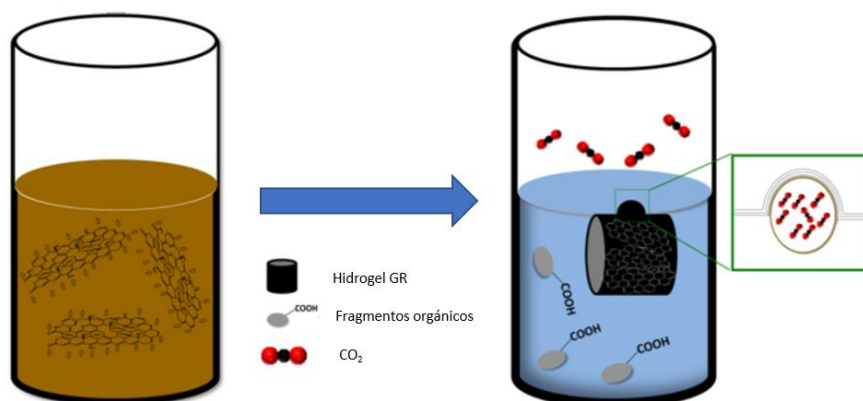


Figura 1. 7. Ilustración esquemática del proceso de autoensamblaje de GO en el tratamiento hidrotérmico.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la preparación de materiales porosos basados en aerogeles de nanocarbonos (nanotubos de carbono y/o grafeno), absorbentes de la radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias que corresponde a las microondas (300MHz-300GHz). La característica más relevante de estos materiales es la porosidad y por ello se llevará a cabo un exhaustivo estudio sobre cómo esta propiedad macroscópica puede afectar a la eficiencia del apantallamiento electromagnético. Lo que se busca en esta tesis es conseguir materiales que sean capaces de absorber la mayor parte de la radiación incidente y para ello, variando el tamaño de poro, se modificará la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra, lo que dará diferentes resultados en EMI SE. Para lograr estos objetivos, es necesario contestar a las siguientes preguntas específicas:

- ¿Es posible preparar aerogeles de MWCNT/grafeno con una porosidad controlada?
- ¿Qué estrategias sintéticas deben emplearse para la preparación de aerogeles con diferente tamaño de poro?
- ¿Cómo afecta la relación poro/pared en los diferentes mecanismos de apantallamiento electromagnético? ¿Es posible aumentar el proceso de absorción y disminuir la reflexión?
- ¿Cómo influye la incorporación de quitosano o grafeno para la preparación de aerogeles con nanotubos de carbono en la conductividad de los mismos y en los procesos de apantallamiento electromagnético?
- ¿Es posible modular la eficiencia de apantallamiento electromagnético variando la temperatura del tratamiento térmico de aerogeles de grafeno?
- ¿Es posible incorporar nanopartículas magnéticas sobre las láminas de grafeno que forman el aerogel? ¿Cómo se ven afectadas las propiedades electromagnéticas con la incorporación de dichas partículas?

A lo largo de esta tesis doctoral, se plantearán respuestas a estas preguntas. El documento de esta tesis está organizado en los siguientes capítulos:

El primer capítulo, *Introducción*, presenta la problemática frente a las radiaciones electromagnéticas en el intervalo de los GHz hoy en día, los principales aspectos teóricos del apantallamiento electromagnético y el estado del arte actual de los materiales apantallantes y, más concretamente, de los materiales absorbentes.

A continuación, el segundo capítulo, *Materiales y métodos*, presenta la metodología, equipos y procedimientos experimentales empleados para la caracterización y el estudio del comportamiento los materiales preparados.

Los siguientes tres capítulos tratan sobre los resultados y la discusión de dichos resultados. El tercer capítulo, es la *caracterización de los materiales de partida*, el cuarto capítulo es la *caracterización de los aerogeles* donde se representa la caracterización estructural, química y morfológica de los materiales preparados y el capítulo cinco es la *caracterización electromagnética*. Por último, el capítulo *Conclusiones* presenta las principales conclusiones de este trabajo de investigación.

Bibliografía

- [1] C. Christopoulos, *Principles and Techniques of Electromagnetic Compatibility*, CRC Press, New York, **2013**.
- [2] R. P. Clayton, *Introduction to Electromagnetic Compatibility*, John Wiley & Sons, New Jersey, **2006**.
- [3] X. C. Tong, *Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding*, CRC Press, New York, **2009**.
- [4] M. H. Al-Saleh, W. H. Saadeh, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2013**, *60*, 146–156.
- [5] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1738–1746.
- [6] D. D. L. Chung, *J. Mater. Eng. Perform.* **2000**, *9*, 350–354.
- [7] R. V. Karl-Heinz Gonschorek, *Electromagnetic Compatibility for Device Design and System Integration*, Springer, **2009**.
- [8] D. El Khaled, N. Novas, J. A. Gazquez, R. M. Garcia, F. Manzano-Agugliaro, *Sensors*, **2015**, *15*, 15363-97.
- [9] J. S. Roh, Y. S. Chi, T. J. Kang, S. W. Nam, *Text. Res. J.* **2008**, *78*, 825–835.
- [10] D. S. L. Chung, X. Shui, *United States Patent*, **1998**, 5827997.
- [11] C. Guo, L. Zhou, J. Lv, *Polym. Polym. Compos.* **2013**, *21*, 449–456.
- [12] S. H. Kim, S. H. Jang, S. W. Byun, J. Y. Lee, J. S. Joo, S. H. Jeong, M. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1969–1974.
- [13] Y. Yang, M. C. Gupta, V. Charlottes, K. L. Dudley, R. W. Lawrence, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2131–2134.
- [14] S. K. Srivastava, V. Mittal, in *Hybrid Nanomater.*, Sscrivener Publishing LLC, **2017**, pp. 241–320.
- [15] A. N. Yusoff, M. H. Abdullah, S. H. Ahmad, S. F. Jusoh, A. A. Mansor, S. A. A. Hamid, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 876–882.
- [16] J. S. Im, J. G. Kim, Y. S. Lee, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2640–2647.
- [17] R. Panigrahi, S. K. Srivastava, *Mater. Res. Bull.* **2015**, *64*, 33–41.
- [18] N. C. Das, S. Maiti, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 1920–1925.
- [19] S. Parveen, S. Rana, R. Fangueiro, *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 19.

- [20] J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, *Carbon N. Y.* **2009**, 47, 922–925.
- [21] J.-C. Huang, *Adv. Polym. Technol.* **1995**, 14, 137–150.
- [22] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2012**, 50, 5126–5134.
- [23] M. González, G. Mokry, M. De Nicolás, J. Baselga, J. Pozuelo, in *Carbon Nanotub. Curr. Prog. Their Polym. Compos.*, InTech, Madrid, **2016**, pp. 297–321.
- [24] P. Saville, *Def. Res. Dev. Canada* **2005**, 62.
- [25] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules* **2003**, 36, 5187–5194.
- [26] F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, 72, DOI 10.1103/PhysRevB.72.121404.
- [27] A. S. Hoang, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, 2, 25007.
- [28] T. K. Gupta, B. P. Singh, S. R. Dhakate, V. N. Singh, R. B. Mathur, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 9138.
- [29] Z. Liu, G. Bai, Y. Huang, F. Li, Y. Ma, T. Guo, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 13696–13700.
- [30] T. K. Gupta, B. P. Singh, S. Teotia, V. Katyal, S. R. Dhakate, R. B. Mathur, *J. Polym. Res.* **2013**, 20, 32–35.
- [31] M. Farukh, R. Dhawan, B. P. Singh, S. K. Dhawan, *RSC Adv.* **2015**, 5, 75229–75238.
- [32] Z. Zeng, M. Chen, H. Jin, W. Li, X. Xue, L. Zhou, Y. Pei, H. Zhang, Z. Zhang, *Carbon N. Y.* **2016**, 96, 768–777.
- [33] C. K. Das, P. Bhattacharya, S. S. Kalra, *J. Mater. Sci. Res.* **2012**, 1, 126–132.
- [34] E. S. M. Imai, K. Akiyama, T. Tanaka, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 70, 1564–1570.
- [35] Y. Yang, M. C. Gupta, K. L. Dudley, R. W. Lawrence, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1999–2003.
- [36] S. Pande, B. P. Singh, R. B. Mathur, T. L. Dhami, P. Saini, S. K. Dhawan,

- Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 327–334.
- [37] H. M. Kim, K. Kim, S. J. Lee, J. Joo, H. S. Yoon, S. J. Cho, S. C. Lyu, C. J. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 577–580.
- [38] N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1141–1145.
- [39] A. P. Singh, B. K. Gupta, M. Mishra, Govind, A. Chandra, R. B. Mathur, S. K. Dhawan, *Carbon N. Y.* **2013**, *56*, 86–96.
- [40] A. Gupta, V. Choudhary, *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 1563–1568.
- [41] M. Arjmand, U. Sundararaj, *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *118*, 257–263.
- [42] M. H. Al-Saleh, *Synth. Met.* **2015**, *205*, 78–84.
- [43] M. Farukh, A. P. Singh, S. K. Dhawan, *Compos. Sci. Technol.* **2015**, *114*, 94–102.
- [44] Y.-J. Yim, S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 155–157.
- [45] H.-D. Huang, C.-Y. Liu, D. Zhou, X. Jiang, G.-J. Zhong, D.-X. Yan, Z.-M. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4983–4991.
- [46] L.-C. Jia, D.-X. Yan, C.-H. Cui, X. Jiang, X. Ji, Z.-M. Li, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9369–9378.
- [47] H. M. Kim, K. Kim, C. Y. Lee, J. Joo, S. J. Cho, H. S. Yoon, D. a. Pejaković, J. W. Yoo, a. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 589.
- [48] Y. Li, J. Chen, L. Huang, C. Li, J.-D. Hong, G. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4789–93.
- [49] J. Liang, Y. Xu, D. Sui, L. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17465–17471.
- [50] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin, X. Shen, J. Jia, B. Zhang, B. Tang, M. Chan, J. K. Kim, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5480–5487.
- [51] H. Yu, T. Wang, B. Wen, M. Lu, Z. Xu, C. Zhu, Y. Chen, X. Xue, C. Sun, M. Cao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21679.
- [52] Y. J. Chen, N. D. Dung, Y. A. Li, M. C. Yip, W. K. Hsu, N. H. Tai, *Diam. Relat. Mater.* **2011**, *20*, 1183–1187.

- [53] J. Ling, W. Zhai, W. Feng, B. Shen, J. Zhang, W. G. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 2677–2684.
- [54] D.-X. Yan, H. Pang, L. Xu, Y. Bao, P.-G. Ren, J. Lei, Z.-M. Li, *Nanotechnology* **2014**, 25, 145705.
- [55] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, S. Ramaprabhu, *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, 296, 894–898.
- [56] M. Fang, Z. Y. Tang, H. B. Lu, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 109–114.
- [57] E. Tamburri, S. Orlanducci, M. L. Terranova, F. Valentini, G. Palleschi, A. Curulli, F. Brunetti, D. Passeri, A. Alippi, M. Rossi, *Carbon N. Y.* **2005**, 43, 1213–1221.
- [58] M. González, G. Mokry, M. de Nicolás, J. Baselga, J. Pozuelo, *Carbon Nanotub. - Curr. Prog. their Polym. Compos.* **2016**, 1–26.
- [59] J.-M. Thomassin, C. Pagnoulle, L. Bednarz, I. Huynen, R. Jerome, C. Detrembleur, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 792.
- [60] J.-M. Thomassin, M. Trifkovic, W. Alkarmo, C. Detrembleur, C. Jerome, C. Macosko, *Macromol. (Washington, DC, U. S.)* **2014**, 47, 2149–2155.
- [61] L. Monnereau, L. Urbanczyk, J.-M. Thomassin, M. Alexandre, C. Jérôme, I. Huynen, C. Bailly, C. Detrembleur, *Polymer (Guildf).* **2014**, 55, 2422–2431.
- [62] L. Monnereau, L. Urbanczyk, J.-M. Thomassin, T. Pardoën, C. Bailly, I. Huynen, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Polymer (Guildf).* **2015**, 59, 117–123.
- [63] H. Zhang, Q. Yan, W. Zheng, Z. He, Z. Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 918–924.
- [64] Y. Li, X. Pei, B. Shen, W. Zhai, L. Zhang, W. Zheng, *RSC Adv.* **2015**, 5, 24342–24351.
- [65] D.-X. Yan, P.-G. Ren, H. Pang, Q. Fu, M.-B. Yang, Z.-M. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 18772.
- [66] P. P. Kuzhir, A. G. Paddubskaya, S. a. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, M. Jan, G. Valusis, M. Ivanov, et al., *IEEE Int. Symp. Electromagn. Compat.* **2012**, 0–3.
- [67] B. P. Singh, D. K. Saket, a. P. Singh, S. Pati, T. K. Gupta, V. N. Singh, S. R.

- Dhakate, S. K. Dhawan, R. K. Kotnala, R. B. Mathur, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13203–13209.
- [68] X. F. Zhang, X. L. Dong, H. Huang, Y. Y. Liu, W. N. Wang, X. G. Zhu, B. Lv, J. P. Lei, C. G. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 1–4.
- [69] J. Wang, H. Zhou, J. Zhuang, Q. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 3802–12.
- [70] P. Saini, V. Choudhary, N. Vijayan, R. K. Kotnala, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13403–13412.
- [71] K. Singh, A. Ohlan, R. K. Kotnala, a. K. Bakhshi, S. K. Dhawan, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 651–658.
- [72] M. Crespo, M. Gonzalez, J. Pozuelo, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *144*, 335–342.
- [73] M. González, I. Martín-Fabiani, J. Baselga, J. Pozuelo, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 618–624.
- [74] J. Yun, H. Il Kim, *Polym. Bull.* **2012**, *68*, 561–573.
- [75] M. S. Cao, J. Yang, W. L. Song, D. Q. Zhang, B. Wen, H. B. Jin, Z. L. Hou, J. Yuan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6949–6956.
- [76] R. K. Srivastava, P. Xavier, S. N. Gupta, G. P. Kar, S. Bose, a. K. Sood, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5995–6003.
- [77] S. P. Pawar, D. a. Marathe, K. Pattabhi, S. Bose, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 656–669.
- [78] K. Singh, A. Ohlan, V. H. Pham, B. R. S. Varshney, J. Jang, S. H. Hur, W. M. Choi, M. Kumar, S. K. Dhawan, et al., *Nanoscale* **2013**, *5*, 2411–20.
- [79] a P. Singh, M. Mishra, P. Sambyal, B. K. Gupta, B. P. Singh, a Chandra, S. K. Dhawan, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3581–3593.
- [80] M. Mishra, A. P. Singh, B. P. Singh, V. N. Singh, S. K. Dhawan, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13159–13168.
- [81] Y. Chen, Y. Wang, H.-B. Zhang, X. Li, C.-X. Gui, Z.-Z. Yu, *Carbon N. Y.* **2015**, *82*, 67–76.
- [82] B. Shen, W. Zhai, M. Tao, J. Ling, W. Zheng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11383–11391.

- [83] Y. Chen, Y. Li, M. Yip, N. Tai, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *80*, 80–86.
- [84] A. P. Singh, M. Mishra, A. Chandra, S. K. Dhawan, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 465701.
- [85] P. K. S. Mural, S. P. Pawar, S. Jayanthi, G. Madras, A. K. Sood, S. Bose, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 16266–16278.
- [86] M. Crespo, N. Mendez, M. Gonzalez, J. Baselga, J. Pozuelo, *Carbon N. Y.* **2014**, *74*, 63–72.
- [87] M. Bayat, H. Yang, F. K. Ko, D. Michelson, a. Mei, *Polym. (United Kingdom)* **2014**, *55*, 936–943.
- [88] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.
- [89] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [90] M. Titirici, Ed. , *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, Wiley, London, **2013**.
- [91] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 155–158.
- [92] H. S. Ahn, J. W. Jang, M. Seol, J. M. Kim, D. J. Yun, C. Park, H. Kim, D. H. Youn, J. Y. Kim, G. Park, et al., *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–8.
- [93] B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong, J. W. Choi, Y. S. Huh, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4020–4028.
- [94] L. Estevez, A. Kelakaris, Q. Gong, E. H. Da’as, E. P. Giannelis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6122–6125.
- [95] S. H. Lee, H. W. Kim, J. O. Hwang, W. J. Lee, J. Kwon, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, S. O. Kim, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 10084–10088.
- [96] Q. Fang, B. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8941–8951.
- [97] W. Deng, Q. Fang, X. Zhou, H. Cao, Z. Liu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20843–20849.
- [98] J. Wang, H. S. Wang, K. Wang, F. Bin Wang, X. H. Xia, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–8.
- [99] Y. Luo, S. Jiang, Q. Xiao, C. Chen, B. Li, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–10.
- [100] A. Lamberti, A. Gigot, S. Bianco, M. Fontana, M. Castellino, E. Tresso, C. F. Pirri,

- Carbon N. Y.* **2016**, *105*, 649–654.
- [101] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1756–1768.
- [102] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1147–1151.
- [103] S. Huang, J. Shi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 4888–4893.
- [104] A.-H. Lu, W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1602–1606.
- [105] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 157.
- [106] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2219–2223.
- [107] Z. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. Feng, *Jacs* **2012**, *134*, 9082–9085.
- [108] Y. Zhao, C. Hu, Y. Hu, H. Cheng, G. Shi, L. Qu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 11371–11375.
- [109] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, F. del Monte, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 794–830.
- [110] P. D. Petrov, G. L. Georgiev, *Chem. Commun. (Camb).* **2011**, *47*, 5768–70.
- [111] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J. N. Rouzaud, F. Béguin, J. P. Pirard, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 2481–2494.
- [112] P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Mater. Lett.* **1985**, *3*, 363–367.
- [113] A. Soleimani Dorcheh, M. H. Abbasi, *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *199*, 10–26.
- [114] M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, L. A. Hough, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 661–664.
- [115] Y. Zhang, Y. Liu, X. Wang, Z. Sun, J. Ma, T. Wu, F. Xing, J. Gao, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *101*, 392–400.
- [116] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8575–8582.
- [117] D. Klvana, J. Chaouki, G. Pajonk, D. Klvana, J. Chaouki, G. P. A. New, M. Of, C. Bernard, I. Lyon, **1989**.
- [118] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1276–1282.
- [119] R. Rozada, J. I. Paredes, M. J. López, S. Villar-Rodil, I. Cabria, J. A. Alonso, A.

- Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Nanoscale* **2015**, 7, 2374–2390.
- [120] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 581–587.
- [121] W. C. Hou, I. Chowdhury, D. G. Goodwin, W. M. Henderson, D. H. Fairbrother, D. Bouchard, R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, 49, 3435–3443.
- [122] M. Minella, M. Demontis, M. Sarro, F. Sordello, P. Calza, C. Minero, *J. Mater. Sci.* **2015**, 50, 2399–2409.
- [123] W. Lv, C. Zhang, Z. Li, Q. H. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 658–668.
- [124] C. L. Yuxi Xu, Kaixuan Sheng, G. Shi, *ACS Nano* **2010**, 4, 4324–4330.
- [125] H. P. Mungse, O. P. Sharma, H. Sugimura, O. P. Khatri, *RSC Adv.* **2014**, 4, 22589.

Capítulo 2

Materiales, síntesis y equipos

Capítulo 2. Materiales, síntesis y equipos

En este capítulo se describen los materiales y reactivos empleados para la síntesis y preparación de los diferentes materiales estudiados en este trabajo:

- Aerogeles de MWCNT: quitosano.
- Aerogeles de GR:MWCNT.
- Aerogeles GR tratados térmicamente.
- Aerogeles GR decorados con nanopartículas de magnetita.

También se abordan los aspectos más relevantes de las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales a nivel estructural, químico y morfológico. Por último, se describe de forma más exhaustiva el analizador de redes, equipo usado para las medidas de apantallamiento electromagnético.

2.1. Materiales de partida

En este trabajo se han utilizado los siguientes materiales comerciales:

-MWCNT (Graphistrength® C100.Arkema S.A). $L=1\mu\text{m}$, $\Phi=12\text{ nm}$.

-Grafito (200 mesh, 99.9995 %, Alfa Aesar).

-Resina epoxi: HDGEBA, derivado hidrogenado del diglicidil éter de Bisfenol A (CVC Specialty Chemicals, USA). $P_{eq}=190\text{ g/eq}$.

-Endurecedor: MXDA (metaxililendiamina), (Sigma Aldrich). $P_{eq}=34.05\text{ g/eq}$.

Además, se han empleado otros reactivos y disolventes que se enumeran a continuación:

-Quitosano (Sigma-Aldrich). Glutaraldehído (Sigma-Aldrich).

-Ácidos: Ácido acético (Sigma-Aldrich), Ácido sulfúrico (98% v/v, Panreac).

- H_2O_2 (30% w/v. Panreac).

-Sales: NaNO_3 (Sigma-Aldrich), KMnO_4 (Panreac), Acetilacetato de hierro (99.999%, Sigma-Aldrich).

-Disolventes: Hexano (Panreac), trietilenglicol (Panreac), etanol (Panreac)

2.2. Síntesis de materiales

2.2.1. Síntesis de los sistemas MWCNT:Quit osano

i. Oxidación de MWCNT

Con el fin de eliminar la elevada hidrofobicidad de los MWCNT, se ha llevado a cabo una modificación superficial^[1] utilizando agua oxigenada y luz ultravioleta. Este método de oxidación tiene la ventaja con respecto a otros métodos conocidos (mezcla sulfonítrica) de que no rompe tanto los nanotubos de carbono, ya que se trata de un método menos agresivo, por lo que la relación de aspecto y la longitud de los mismos se mantiene.^[2-5] Un ejemplo representativo de oxidación es el siguiente: 1 gramo de MWCNT se sonica en 100ml de H₂O₂ durante tres minutos. A continuación, la dispersión se mantiene en agitación y se expone a la luz de una lámpara Philips Lighting 250HPLN 250W durante 15 minutos. Los MWCNT modificados se filtran, se lavan con agua destilada hasta llegar a un pH neutro y se secan a vacío.

ii. Preparación de los aerogeles MWCNT:quit osano

Los sistemas MWCNT:quit osano se han preparado con diferentes concentraciones (3-7%) de MWCNT modificados. Para la preparación de las dispersiones se mezcló la cantidad apropiada de MWCNTox con 15 mL de una disolución acuosa 0.15M de ácido acético en un baño de ultrasonidos y se dispersó durante 30 minutos. A continuación, se añadió un 1% de quit osano y la mezcla se mantuvo en agitación mecánica durante 24 horas. En este medio ácido, el quit osano protonado interactúa con los grupos ácidos de los MWCNT oxidados actuando como ligante entre los MWCNT como se observa en la **Figura 2. 1:**

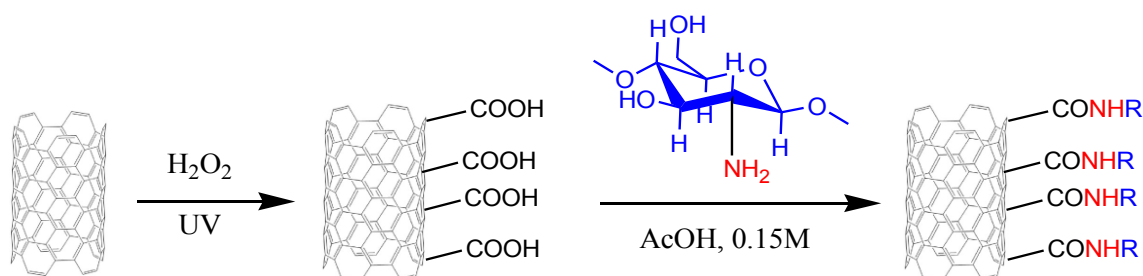


Figura 2. 1. Reacción entre el quit osano y los grupos funcionales de los nanotubos de carbono oxidados.

Las dispersiones se congelaron utilizando dos velocidades diferentes para controlar el tamaño de poro (**Figura 2. 2**): En el proceso de congelación rápida en la cual se usó nitrógeno líquido, la velocidad de nucleación de hielo fue muy alta ($\sim 10^3$), por lo que se formaron cristales de hielo muy pequeños. Por otro lado, cuando se llevó a cabo la congelación lenta (-20°C), para lo que se usó un congelador convencional, la velocidad de nucleación fue más lenta y sin una dirección definida, por lo que se formaron grandes cristales de hielo.

En ambos casos, los cristales de hielo desplazaron a los nanotubos de carbono a las zonas intercrystalinas comprimiendo los mismos entre las paredes de los poros. Después del proceso de congelación, para conservar la estructura porosa, se realizó un proceso de liofilización durante 48 horas, en el cual, se sublimó el agua sin modificar la morfología del aerogel.

El quitosano es un dieléctrico que puede disminuir la conductividad; además es un polisacárido que tiende a absorber agua y a hincharse. Por esta razón se ha realizado un entrecruzamiento con vapores de glutaraldehído durante 24 horas, por la que el grupo aldehído del glutaraldehído y el grupo amina del quitosano reaccionan para formar una

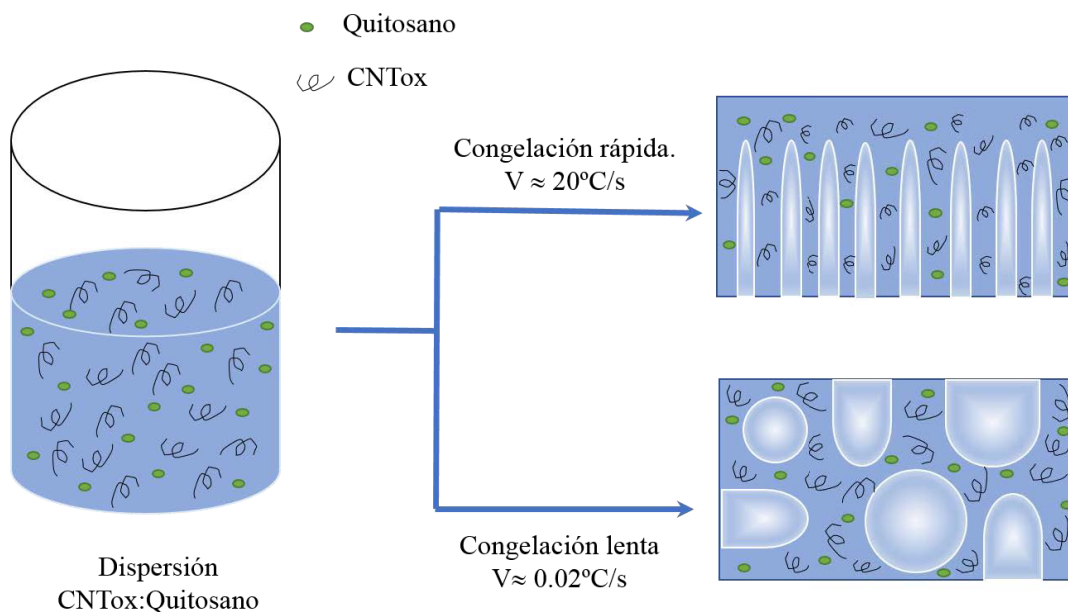


Figura 2. 2. Formación de estructuras porosas usando diferentes velocidades de congelación: congelación rápida con una velocidad de congelación estimada de 20°C/s (arriba), congelación lenta con una velocidad de congelación estimada de 0.02°C/s (abajo).

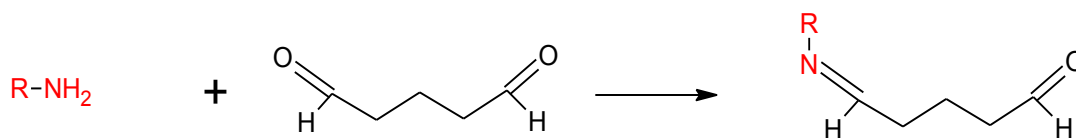


Figura 2.3. Reacción entre el grupo amino del quitosano con el entrecruzante (glutaraldehído).

imina (**Figura 2. 3**), y así conseguir que el quitosano mantenga su estructura rígida, lisa y firme aún en contacto con el agua. El entrecruzamiento de los residuos de quitosano con glutaraldehído mejoró además la estabilidad del aerogel.

2.2.2. Preparación de los aerogeles híbridos GR:MWCNT

i. Obtención de grafeno oxidado

El óxido de grafeno fue preparado usando el método de Hummer modificado.^[6] Para ello se introdujeron 4 gramos de grafito, 2 gramos de $NaNO_3$ y 180 mL de H_2SO_4 en un matraz redondo enfriado previamente en un baño de hielo. La mezcla se agitó mecánicamente durante dos horas para llevar a cabo la pre-oxidación del grafito. A continuación, se añadieron 11g de $KMnO_4$ lentamente a la mezcla. La adición debe ser lenta para mantener la temperatura de reacción por debajo de $20^\circ C$. Después de añadir el oxidante, se quitó el baño de hielo y se mantuvo la agitación durante otras 2 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se añadieron lentamente (para evitar un aumento brusco de temperatura) 180 mL de agua destilada para detener el proceso de oxidación. La temperatura de la reacción aumentó hasta $80^\circ C$, momento en que se añadieron 30 mL de H_2O_2 . Para eliminar los residuos ácidos de la mezcla, se lavó con agua destilada y se centrifugó en ciclos de 30 min a 4500 rpm hasta que el pH de la disolución estuvo en torno a 6-7. Por último, se llevó a cabo la liofilización del sólido obtenido para mantener la estructura exfoliada del GO y evitar la aglomeración de las láminas.

ii. Preparación de los aerogeles

Los aerogeles fueron preparados usando un método de reducción hidrotermal modificado reportado por Li y col.^[7] La **Figura 2. 4** muestra de forma esquemática el procedimiento experimental. Se prepararon dispersiones acuosas con una concentración total de partículas carbonáceas de 5 mg/mL variando la concentración de MWCNTox desde 0 hasta 40%. En un experimento típico, 8 mL de una dispersión acuosa se mezcla con 4 mL

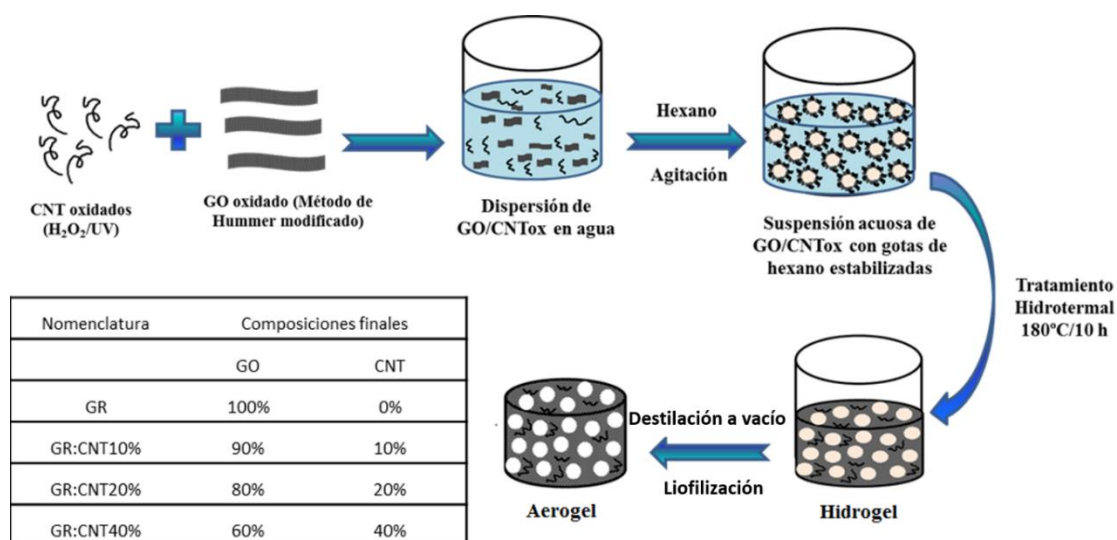


Figura 2.4. Esquema de síntesis de los aerogeles GR:MWCNT.

de hexano y se agita vigorosamente hasta formar una emulsión homogénea. La emulsión se traspa a un autoclave de teflón de capacidad 20 mL y se lleva a cabo el tratamiento hidrotérmico en una estufa durante 10 horas a 180°C. Una vez el autoclave se enfría a temperatura ambiente se obtiene el hidrogel con gotas de hexano en su interior. El hexano se elimina por destilación a vacío a -10°C. A -10°C, el hexano se encuentra en fase líquida, mientras que el agua se encuentra en fase sólida (por lo que antes de que empiece a sublimar el agua, se evapora el hexano permaneciendo la estructura porosa). Una vez que el hexano se elimine completamente y sin permitir que la muestra superase los -10°C, la muestra se liofiliza para eliminar toda el agua de la estructura y conservar la estructura porosa final.

2.2.3. Preparación de los sistemas GR tratados térmicamente (GR:TT)

A los aerogeles de grafeno (GR) preparados por tratamiento hidrotérmico como se detalla en el apartado anterior se les ha realizado un tratamiento térmico a diferentes temperaturas bajo atmósfera reductora (Ar/N₂, 1:0.15). Los programas de calentamiento se realizaron bajo las mismas condiciones: rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura requerida en cada caso a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, meseta de 120 min a dicha temperatura, y enfriamiento hasta temperatura ambiente a una velocidad de 5°C/min. De esta forma, se obtuvieron aerogeles tratados térmicamente a distintas temperaturas: 400, 600 y 1000°C. La nomenclatura para estas muestras será: GR:400, GR:600 y GR:1000 respectivamente en función de la temperatura del tratamiento térmico llevado a cabo.

2.2.4. Preparación de los aerogeles GR decorados con nanopartículas de magnetita (GR:Mag)

Para preparar sistemas de aerogeles GR con nanopartículas de magnetita, el aerogel GR se introdujo en un schlenk junto a 20 mL de una solución de acetilacetato de hierro, que sirvió como precursor organometálico y trietilenglicol como disolvente. Se desgasificó el interior del schlenk para sumergir el aerogel en la disolución y se introdujo N_2 durante el tiempo suficiente para eliminar cualquier resto de oxígeno dentro del schlenk (aproximadamente 5 minutos). Se introdujo en un horno microondas y se calentó durante dos minutos y medio a 800W con pulsos cada cinco segundos para evitar el sobrecalentamiento. Una vez finalizado el proceso de calentamiento mediante microondas el aerogel se lavó con etanol y se eliminaron los restos de disolvente usando bolsas de diálisis (Medicell International Ltd, Tamaño: 3500/4) introducidas en un vaso con agua destilada y agitación durante cinco días (tiempo en el que se ha estimado que todo el trietilenglicol ha sido eliminado), cambiando el agua una vez al día. De esta forma se obtuvo el aerogel nombrado como GR:Mag.

2.2.5. Infiltrado con resinas epoxi

Para reforzar los aerogeles y poder manipularlos con mayor facilidad, de todos los polímeros disponibles, las resinas epoxi son buenas candidatas debido a diferentes ventajas: tienen bajo precio, son fáciles de mezclar, son resistentes a la fotodegradación y tienen una gran estabilidad.

Las resinas epoxi son polímeros termoestables que curan al mezclarse con un catalizador o endurecedor, formando una red tridimensional caracterizada por enlaces covalentes entre distintas unidades o monómeros y en todas las direcciones. Los epoxi tienen como grupo funcional característico un oxirano. Aunque la resina más usada es la DGEBA (Diglicidil éter de bisfenol A), ésta presenta una gran viscosidad lo que la hace poco adecuada para los procesos de infiltración. En lugar de usar la DGEBA se ha usado un derivado hidrogenado de esta, HDGEBA (**Figura 2. 5**). Su principal característica con respecto a la resina sin hidrogenar es la falta de aromaticidad en sus ciclos. Su baja polaridad y la presencia de grupos ciclohexilo flexibles en lugar de anillos aromáticos rígidos hacen que la viscosidad de HDGEBA sea apreciablemente menor que la de las resinas epoxídicas DGEBA estándar. La fluidez unida a una temperatura de transición vítrea moderada hace que esta selección sea adecuada para recubrimientos, fabricación

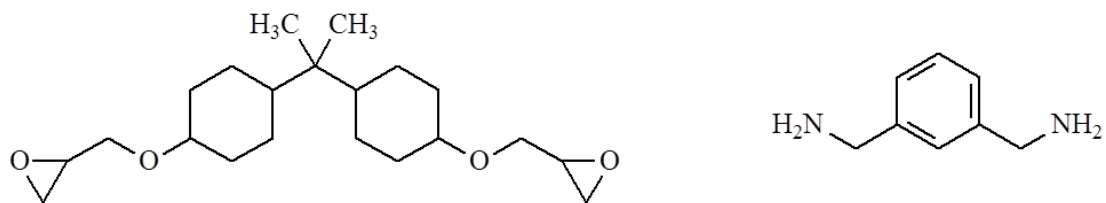


Figura 2. 5. Estructura química de la resina HDGEBA (izquierda) y metaxililendiamina (derecha).

de componentes de formas complejas y encapsulamiento^[8] de dispositivos electrónicos en aplicaciones donde los requisitos de temperatura no son muy estrictos.

Como agente de curado se empleó metaxililendiamina, MXDA (**Figura 2. 5**) en condiciones estequiométricas, es decir, en proporción:

$$\frac{m_{HDGEBA}}{m_{MXDA}} = 5.58 \quad \text{(Ecuación 2. 1)}$$

Una vez mezclados ambos componentes se introdujo el aerogel y se desgasificó a vacío para eliminar las burbujas de la estructura. A continuación, se introdujo en una estufa para curar la resina. El tiempo de curado fue de 1 hora a 90°C y 1 hora más de post-curado a 120°C.

2.3. Equipos y métodos operativos

2.3.1. Caracterización de los aerogeles

i. Medida del área específica, BET

La determinación de la superficie específica de un material sólido se basa en técnicas de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hasta llegar a la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del fluido incorporado mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido expresada en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Las áreas específicas del óxido del grafeno y de los nanotubos de carbono han sido determinadas por isothermas de adsorción y desorción de N_2 en un equipo *Micromeritics New Gemini VII 2390 Series Surface Area Analyzer*. Las muestras previamente se secaron previamente a 90°C durante una hora y a 250°C durante dos horas para eliminar el exceso de agua fisisorbida en su superficie.

ii. Medida de densidad, picnómetro de helio

Las densidades reales de los aerogeles se midieron en un picnómetro de helio modelo *AccuPyc 1330 de Micromeritics*. Este equipo se basa en la técnica de desplazamiento de gas y en la ley de Boyle. Se utiliza helio ya que es un gas inerte y que penetra en poros muy finos (hasta 2\AA) permitiendo, por tanto, una medida muy precisa del volumen real, lo cual es importante en muestras porosas. la densidad se determinó como la media de 5 ensayos consecutivos.

iii. Porosimetría de mercurio

Esta técnica se ha usado para medir el tamaño y volumen de poro de los aerogeles de MWCNT: quitosano. Esta técnica se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan con los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares precisa una presión (P) para su introducción que es inversamente proporcional al radio (r) de los mismos:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{P} \quad (\text{Ecuación 2. 2})$$

donde σ es la tensión superficial del mercurio (0.51 N/m) y α es el ángulo de contacto sólido-líquido.

El ensayo por porosimetría de mercurio consiste en inyectar mercurio a presión y registrar el volumen de mercurio absorbido. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso. Las presiones aplicadas se sitúan frecuentemente entre 0.1 y 2000 kg/cm²; entonces, de acuerdo con la **Ecuación 2. 2** se obtiene la distribución del volumen de poros.^[9]

Este ensayo, además de la curva de distribución del volumen de poros que presenta la muestra en función del tamaño de acceso a los mismos, también permite obtener otros parámetros del sistema poroso: porosidad, densidad, área específica y tortuosidad.

Las medidas se realizaron en un equipo *Poremaster Series Quantachrome Instruments* mediante intrusión de mercurio desde 940 hasta 0.0064 micras.

iv. Difracción de rayos X, DRX

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para determinar la estructura cristalina de los MWCNT, GO, Fe₃O₄, así como para calcular la distancia interplanar en el grafeno oxidado. Ésta se calcula mediante la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$) donde λ es la longitud de onda que utiliza el difractómetro, θ es el ángulo de scattering, n es un número entero de n veces la longitud de onda, d es la distancia interplanar y (hkl) son los índices de Miller.

El equipo empleado fue un difractómetro automático *X'pert*, que utiliza una radiación Cu K α ($\lambda=1.541\text{\AA}$) con un paso de 0.02° y de 10 segundos por paso, realizando un barrido desde 10 hasta 80°.

Las muestras en polvo se molieron en un mortero de ágata y se dispersaron en acetona. La dispersión se añadió gota a gota sobre un portamuestras específico del equipo esperando a que la acetona se evaporase para evitar formas aglomerados del polvo.

Los aerogeles se cortaron criogénicamente, se colocaron sobre un portamuestras y se analizaron sobre la parte cortada.

v. Análisis termogravimétrico, TGA

Para cuantificar la cantidad de nanopartículas adheridas a la superficie de las láminas de grafeno se ha utilizado el análisis termogravimétrico. El equipo utilizado ha sido *un Perkin Elmer STA 6000*. Los ensayos se realizaron bien en atmósfera oxidante (O₂) o bien en inerte (N₂), con un flujo de aire de 40ml·min⁻¹, una velocidad de calentamiento de 15°C·min⁻¹ y registrando la pérdida de masa entre 50 y 900°C.

vi. Calorimetría diferencial de barrido, DSC

Se ha empleado un calorímetro diferencial de barrido, *DSC Mettler Toledo 822* equipado con un sistema de refrigeración de N₂ líquido que permite realizar barridos a bajas temperaturas. Esta técnica permite realizar análisis de segundo orden como son las transiciones vítreas de los materiales poliméricos.

La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina a partir del termograma de DSC por el salto en la capacidad calorífica que tiene lugar durante la transición vítrea durante un calentamiento. Como la T_g depende en gran medida del estado termodinámico previo del polímero, así como de las condiciones del ensayo, su determinación se llevó a cabo mediante barridos de calentamiento y enfriamiento siempre en las mismas condiciones. La medida se realizó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y para poder eliminar la historia térmica del material se determinó la T_g en el segundo barrido térmico. Para ello la muestra se calienta hasta 150 °C, asegurando que a esa temperatura se encuentra por encima de la T_g, y posteriormente se enfría a una velocidad controlada de 50 °C/min hasta temperatura ambiente. Posteriormente se registra el segundo barrido en el cual se determina el valor de la T_g.

En la evaluación de la T_g de cada muestra a ensayar, se siguió el criterio del punto medio de la transición, es decir, la T_g se calculó a la mitad de la altura del incremento en la capacidad calorífica ($\frac{1}{2} \Delta C_p$).

vii. Espectroscopía Infrarroja

a. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR

La espectroscopía infrarroja es una técnica que aporta información sobre la naturaleza de los enlaces químicos de una estructura dada, su composición, e incluso su estructura. Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrofotómetro *Perkin Elmer GX-2000*. El procedimiento experimental seguido para la obtención de los espectros de absorción

infrarroja ha sido siempre el mismo. Cada muestra se analizó preparando por compresión una pastilla de polvo anhidro de KBr, al que se le añadió aproximadamente un 1% en peso de la muestra a analizar. Los espectros se registraron en el intervalo medio (4000-400 cm^{-1}) con una resolución de 4 cm^{-1} y acumulando 20 barridos por espectro.

b. Espectroscopía infrarroja por Raman, FT-Raman

La espectroscopía Raman es una técnica rápida, no destructiva y de alta resolución que permite discernir entre diferentes alótropos de carbono, evaluar sus modificaciones químicas durante el procesamiento (preservación de estructuras, defectos, grupos funcionales) y determinar la presencia de subproductos de síntesis no deseados. La dispersión Raman de fonones está determinada por el comportamiento electrónico del material y cualquier cambio en su estructura dará lugar a un cambio en la forma, posición e intensidad de las bandas de Raman. Las principales señales en los espectros Raman (excitación Vis) de materiales carbonosos son las bandas G y D, observadas alrededor de 1560 y 1360 cm^{-1} respectivamente. El pico G se debe al estiramiento del enlace de los enlaces sp^2 C-C y se observa tanto en cadenas como en anillos. El pico D se debe a la relajación de enlaces sp^2 C-C en anillos de seis átomos y requiere defectos para su activación. Entre estas bandas, en las estructuras gráficas sin defectos solo se observa la banda. En este contexto, la relación entre las bandas D y G generalmente indica lo defectuosa que es una estructura gráfica siendo menor esta relación cuanto más ordenada esté la estructura.

Las medidas por FT-Raman fueron obtenidas usando un equipo *Bruker (D) FRA-106/S* unido a un espectrómetro *EQUINOX 55*. Para la excitación se empleó un láser de *Nd:YAG* polarizado a 1064 nm (con una potencia de salida máxima de 500 mW). La resolución fue de 4 cm^{-1} y se realizaron 100 barridos en un intervalo de 50-3300 cm^{-1} .

viii. Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X, XPS

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) o ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico) es una técnica de caracterización que consiste en aplicar Rayos X monoenergéticos a una muestra en un medio de alto vacío y analizar la energía de los electrones emitidos. A partir de la energía cinética de estos electrones se puede conocer tanto la especie atómica como su abundancia relativa y los diferentes estados químicos que se encuentran presentes en la superficie de la muestra

Para esta caracterización el equipo empleado ha sido un XPS *ESCAPROBE P* usando una fuente monocromada Al K α X-ray (1486.6 eV). Para las medidas, los materiales se dispersaron en etanol y se depositaron sobre un portamuestras de vidrio recubierto con una capa de 5 nm de oro. El portamuestras se introdujo en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasificó hasta alcanzar un vacío próximo a 10⁻⁷ bar, y por último se transfirió a la cámara de análisis.

El registro de espectros se realizó con un paso de energía de 23.5 eV, un tamaño del paso energético de 0.2 eV y un tiempo de exposición de 50 ms. Se acumularon suficientes espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos.

2.3.2. Técnicas microscópicas

i. Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que destaca: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los materiales y análisis de las imágenes obtenidas. En este estudio se ha utilizado un microscopio *Phillips XL30*.

ii. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo FE-SEM

Al igual que el SEM, con el microscopio electrónico de barrido de Emisión de campo se pueden realizar estudios sobre la superficie de las muestras, pero con una mejor resolución debido a que la energía de trabajo es mayor. El microscopio electrónico de

barrido con cañón de emisión de campo (FE-SEM) utilizado fue un modelo *FEI Nova NANOSEM 230*.

iii. Microscopía electrónica de transmisión, TEM

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos.

Se ha empleado un equipo *JEM-1010* que trabaja a 200kV de potencial para la aceleración de electrones.

iv. Microscopía de Fuerza Atómica, AFM

El microscopio de Fuerza Atómica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica e incluso, atómica. En el microscopio de fuerza atómica, una punta situada en el extremo de una palanca flexible recorre la superficie de la muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico, y la interacción punta/muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca, que se recoge en un detector fotodiodo. El fotodiodo está dividido en 4 segmentos, y las diferencias de voltaje entre los distintos segmentos determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta.

El microscopio de fuerza atómica utilizado para este propósito fue un *AFM, JEOL* equipado con un *JSPM 5200* realizándose las mediciones a temperatura ambiente en modo contacto intermitente con puntas de Si. Las muestras se prepararon sobre una superficie de silicio, depositando una gota de la suspensión a una concentración 0.1 mg/mL mediante la técnica de *drop casting*.

2.3.3. Medida de apantallamiento electromagnético

i. Medida de conductividad en corriente continua (DC)

La conductividad en corriente continua de los materiales fueron medidas usando un multímetro digital HP 34401A con una resolución de $100 \mu\text{m}\cdot\Omega^{-1}$ y un límite de $10 \text{ G}\cdot\Omega^{-1}$. Las medidas se realizaron utilizando una configuración de dos cables, variando el voltaje desde -1 a 1 V y registrando la intensidad. De la pendiente de la curva I-V se puede

obtener la resistencia R. La conductividad se calculó conociendo las dimensiones de la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (\text{Ecuación 2. 3})$$

donde el valor de la conductividad tiene unas unidades de S/m, L es el espesor de la muestra o la distancia entre electrodos (m) y A es el área de la superficie de la muestra (m²) en contacto con el electrodo.

ii. Medida de permitividad, permeabilidad y apantallamiento electromagnético, Analizador de redes

Con un analizador de redes es posible estudiar las propiedades de las redes eléctricas, especialmente, aquellas asociadas con la reflexión y la transmisión de las señales eléctricas en un rango de frecuencias comprendido entre unos pocos MHz hasta 100 GHz.

Un analizador de redes de dos puertos emite radiación electromagnética (I) en el rango de frecuencias requerido desde cada uno de los puertos y analiza la cantidad de radiación reflejada (R) y transmitida (T) a través del material analizado. Las tres configuraciones más comunes (**Figura 2. 6**) para medir muestras sólidas son la guía de onda, línea coaxial y espacio libre.

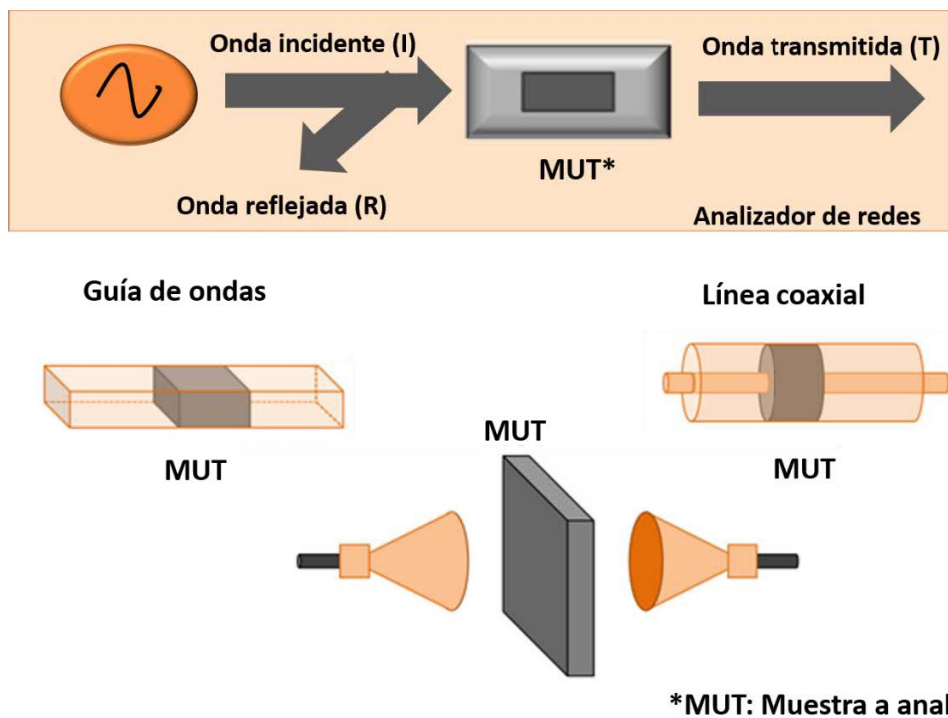


Figura 2. 6. Configuraciones para medir muestras sólidas en un analizador de redes.

En la línea coaxial la muestra es introducida entre el conductor exterior e interior a una distancia exacta de uno de los extremos, y la muestra debe tener una geometría de toroide.

Por ejemplo, una línea coaxial capaz de medir en un intervalo de frecuencias entre 0.5 y 20 GHz tiene un conductor interno con un diámetro de 3.06 mm y un conductor externo de 7mm. La principal ventaja de la línea coaxial es que se pueden realizar medidas en intervalos de frecuencias muy amplios.

Con un analizador de redes de dos puertos, la relación del voltaje entre las ondas electromagnéticas emitidas y recibidas se obtiene en ambos puertos (**Figura 2. 7**) donde V_{a1} y V_{a2} son los voltajes que salen de los puertos 1 y 2 respectivamente, y V_{b1} y V_{b2} son los voltajes que vuelven a los puertos 1 y 2, respectivamente^[10]. Estos voltajes están relacionados con los parámetros de scattering: mediante

$$\begin{pmatrix} V_{b1} \\ V_{b2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{a1} \\ V_{a2} \end{pmatrix} \quad (\text{Ecuación 2. 4})$$

por lo que:

$$V_{b1} = S_{11}V_{a1} + S_{12}V_{a2} \quad \text{and} \quad V_{b2} = S_{21}V_{a1} + S_{22}V_{a2} \quad (\text{Ecuación 2. 5})$$

De acuerdo con el teorema de transferencia máxima, si el puerto opuesto se carga con un voltaje idéntico a la impedancia del sistema, entonces los parámetros de scattering serán:

$$S_{11} = \frac{V_{b1}}{V_{a1}} ; S_{22} = \frac{V_{b2}}{V_{a2}} ; S_{12} = \frac{V_{b1}}{V_{a2}} ; S_{21} = \frac{V_{b2}}{V_{a1}} \quad (\text{Ecuación 2. 6})$$

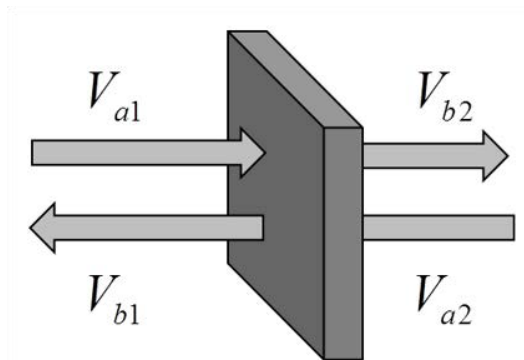


Figura 2. 7. Relación de voltajes entre las ondas EM emitidas y recibidas en un analizador de redes de dos puertos

Si el material es homogéneo, entonces: $S_{11} = S_{22}$ y $S_{12} = S_{21}$. De esta forma, S_{11} es la reflexión producida en la muestra y S_{21} es la transmisión a través de la muestra. Los coeficientes de las potencias reflejada, absorbida y transmitida serán por lo tanto expresados como:

$$R = \frac{P_R}{P_I} = |S_{11}|^2 \quad \text{(Ecuación 2. 7)}$$

$$T = \frac{P_T}{P_I} = |S_{21}|^2 \quad \text{(Ecuación 2. 8)}$$

$$A = 1 - (R + T) = 1 - (|S_{11}|^2 + |S_{21}|^2) \quad \text{(Ecuación 2. 2)}$$

Y la efectividad de apantallamiento total, debido a la reflexión y debido a la absorción será:

$$SE_T = 10 \log \left(\frac{1}{T} \right) = 10 \log \left(\frac{1}{|S_{21}|^2} \right) \quad \text{(Ecuación 2. 3)}$$

$$SE_R = 10 \log \left(\frac{1}{1-R} \right) = 10 \log \left(\frac{1}{1-|S_{11}|^2} \right) \quad \text{(Ecuación 2. 4)}$$

$$SE_A = 10 \log \left(\frac{1-R}{T} \right) = 10 \log \left(\frac{1-|S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \right) \quad \text{(Ecuación 2. 5)}$$

La efectividad de apantallamiento da información sobre el mecanismo preferido de disipación de la radiación, mientras que las potencias dan información sobre la fracción de radiación perdida por reflexión y/o absorción, cuando las reflexiones múltiples son despreciables.

Para obtener los valores de permitividad y permeabilidad compleja en función de la frecuencia, se aplica a los parámetros de scattering un algoritmo incorporado en el software basado en el método de Nicholson-Ross-Weir.^[11] Por medio de este método, los parámetros de scattering pueden ser expresados en función del coeficiente de reflexión (R) y de transmisión (T) como:^[12]

$$S_{11} = \Gamma_1^2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-R^2T^2)} \right] \quad \text{(Ecuación 2. 6)}$$

$$S_{22} = \Gamma_2^2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-R^2T^2)} \right] \quad \text{(Ecuación 2. 7)}$$

$$S_{21} = S_{12} = \Gamma_1 \Gamma_2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-R^2T^2)} \right] \quad \text{(Ecuación 2. 8)}$$

donde Γ_1 y Γ_2 son unos parámetros de corrección y están relacionados con los planos de referencia y la distancia de la muestra a los extremos de la línea coaxial. R y T se definen mediante la constante de atenuación compleja (γ) dentro del material, el espesor de la muestra (d) y la permeabilidad compleja (μ):

$$T = e^{-\gamma d} \quad (\text{Ecuación 2. 9})$$

$$R = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} = \frac{\left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{\mu_0 - \mu}\right)}{\left(\frac{\gamma_0 + \gamma}{\mu_0 + \mu}\right)} \quad (\text{Ecuación 2. 10})$$

donde γ_0 es la constante de atenuación en el vacío. La constante de atenuación compleja está, a su vez, relacionada con la permitividad (ϵ) y la permeabilidad (μ) compleja de la muestra:^[13]

$$\gamma = j\sqrt{\epsilon_r \mu_r} \frac{2\pi f}{c_0} \quad (\text{Ecuación 2. 18})$$

Resolviendo esta matriz por medio del método de Nicholson-Ross-Weir es posible obtener la permeabilidad y la permitividad compleja de un material.^[14,15]

Para la obtención de los parámetros de scattering se usó un analizador de red vectorial de dos puertos (*Agilent, ENA, E5071*) con un adaptador de línea de transmisión coaxial de 7mm y las medidas se realizaron entre 0.5 y 18 GHz.

Para eliminar los errores sistemáticos que afectan a la reflexión, como pueden ser la directividad de la señal, el ajuste de impedancia de la fuente y el seguimiento de la reflexión,^[16] el sistema debe calibrarse antes de la medición utilizando una técnica llamada Vector de Corrección de Errores (VCE). La calibración consta de dos partes: la primera de ellas corrige los errores de la reflexión y se realiza para cada uno de los puertos con tres patrones: un conector abierto, un conector corto y un conector de carga de impedancia coincidente; en la segunda parte de la calibración se calibra la transmisión a través de la línea de vacío para establecer que la transferencia entre ambos puertos sea máxima.^[17]

Para poder realizar las medidas en el analizador de redes, es necesario que las muestras posean una morfología exacta: toroides con un diámetro externo menor a 7 mm y un diámetro interno de 3.06 mm. Por esta razón, los aerogeles fueron infiltrados en resina epoxi tal y como se describe en la **sección 2.2.5**. Una vez infiltrado el aerogel en

la resina se pueden mecanizar con la morfología específica para poder introducir las muestras en la línea de aire como se muestra en la **Figura 2. 8**.



Figura 2. 8. Adaptador de línea de transmisión coaxial del analizador de redes con una muestra toroidal en su interior. Dimensiones y geometría de un toroide típico para la línea coaxial.

Bibliografía

- [1] K. A Wepasnick, B. a Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, D. H. Fairbrother, *Carbon N. Y.* **2011**, 49, 24–36.
- [2] Y. Peng, H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 6483–6488.
- [3] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon N. Y.* **2008**, 46, 833–840.
- [4] N. V. Qui, P. Scholz, T. Krech, T. F. Keller, K. Pollok, B. Ondruschka, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 464–469.
- [5] O. Martín, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, J. Baselga, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 140, 499–507.
- [6] L. Shahriary, A. a. Athawale, *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, 2, 58–63.
- [7] Y. Li, J. Chen, L. Huang, C. Li, J.-D. Hong, G. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4789–93.
- [8] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer-Science+Business Media, **1993**.
- [9] L. Moscou, S. Lub, *Powder Technol.* **1981**, 29, 45–52.
- [10] P. Saini, M. Arora, in *New Polym. Spec. Appl.*, Intech, **2012**.
- [11] J. Baker-Jarvis, E. J. Vanzura, W. A. Kissick, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **1990**, 38, 1096–1103.
- [12] J. Baker-Jarvis, *Theory Technol.* **1990**, 148.
- [13] J. M. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2013**, 74, 211–232.
- [14] A. S. N. R. Weir-based, O. Luukkonen, S. I. Maslovski, S. A. Tretyakov, **2011**, 10, 1295–1298.
- [15] E. J. Rothwell, J. L. Frasc, S. M. Ellison, P. Chahal, R. O. Ouedraogo, *Prog. Electromagn. Res.* **2016**, 157, 31–47.
- [16] Agilent Technologies, *Appl. Note 1287-3* **2002**, 1–16.
- [17] Agilent Technologies, *Agil. 85071E Mater. Meas. Software.* **2013**.

Capítulo 3

Caracterización de los materiales de partida

Capítulo 3: Caracterización de los materiales de partida

3.1. Nanotubos de carbono oxidados

Como se ha comentado anteriormente, los MWCNT tienen una baja dispersabilidad en agua a causa de las fuerzas de Van der Waals que se generan entre los nanotubos, lo que da lugar a aglomeraciones entre ellos. Para la preparación de aerogeles se necesita una buena dispersabilidad de los MWCNT en medios acuosos, por lo que es necesario una modificación superficial de los mismos para eliminar su hidrofobicidad mediante la incorporación de grupos funcionales polares (COOH, OH, CO). La modificación de MWCNT con H_2O_2 causa la aparición de grupos hidroxilo y carbonilo en la superficie de los MWCNT.^[2,3] Además, se ha reportado que la combinación de H_2O_2 con luz UV genera radicales ($H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^*$) que facilita la modificación de la superficie de los MWCNT.^[4]

Los parámetros de adsorción y desorción de nitrógeno en los MWCNT antes y después del tratamiento de oxidación con H_2O_2 y luz UV se muestran en la **Tabla 3. 1**. Como se observa, el área específica (S_{BET}) de los MWCNTox disminuye mientras que el volumen de los poros aumenta después de realizar la modificación superficial. En muestras en polvo, como en este caso, el aumento del volumen de los poros indica un aumento de la distancia entre los MWCNTox.^[1] El aumento de la distancia entre los MWCNTox indica que se ha llevado a cabo una modificación superficial de los mismos y que han aparecido zonas con diferentes cargas que se repelen entre sí. La presencia de grupos funcionales en la superficie de los MWCNTox bloquea la entrada de nitrógeno, razón por la cual, el área específica disminuye después del tratamiento.^[5]

La **Figura 3. 1** muestra la imagen de FE-SEM de los MWCNT antes y después del tratamiento de oxidación. Se puede observar que la morfología y longitud de los mismos

Tabla 3. 1. Resultados de BET para los MWCNT y MWCNTox.

	$S_{BET}, m^2/g$	Volumen de los poros, cm^3/g	Radio de los poros, nm
MWCNT (no modificados)	250	1.128	11.03
MWCNTox	178	1.225	14.87

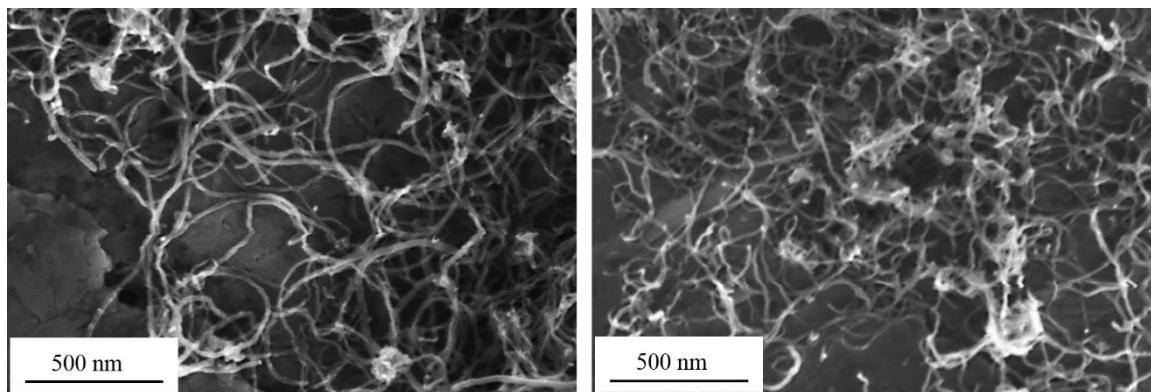


Figura 3. 1. Imagen de FE-SEM de MWCNT antes y después del tratamiento de oxidación con H₂O₂/UV.

no se ve alterada por la oxidación. Se observa que el diámetro de los MWCNT sin tratamiento es aproximadamente ~40 nm (lo que se corresponde con un número de 30 capas gráficas en su estructura). Por el contrario, el diámetro de los MWCNTox después de la oxidación disminuye a ~26 nm (18 capas).^[5]

La disminución del número de capas indica que el tratamiento de oxidación mediante H₂O₂/UV es un método efectivo para la exfoliación de los MWCNT, lo que disminuye su hidrofobicidad y mejora su dispersabilidad en medios acuosos.^[6] El proceso de oxidación usando H₂O₂/UV permite una modificación superficial de los MWCNT sin romperlos, manteniendo una longitud de los mismos similar a la longitud inicial tal y como ha sido reportado.^[2-4] Esto corrobora que es mejor este método para la oxidación de MWCNT, en lugar de otros métodos más agresivos como puede ser la oxidación con ácidos fuertes.^[7]

El difractograma de los MWCNT oxidados (**Figura 3. 2**) muestra dos intensos picos a ángulos 26.1° y 44.25° que corresponden a los planos (002) y (101) del grafito hexagonal respectivamente. También se pueden apreciar algunos picos de difracción de menor intensidad que corresponden a la presencia de impurezas del catalizador de hierro que se usa para sintetizar los MWCNT. En concreto, aparece un pico amorfo a 44° que corresponde al plano (210) del carburo de hierro (III) y distintos picos de menor intensidad correspondientes a planos de la ferrita.

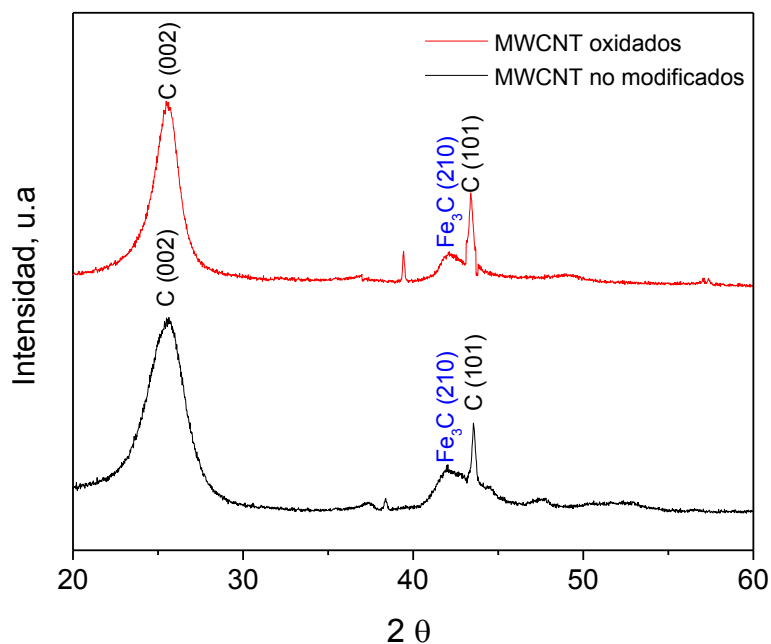


Figura 3. 2. Difractogramas MWCNT modificados y sin modificar.

Como se puede observar en la figura **Figura 3. 2.** Difractogramas MWCNT modificados y sin modificar., el tratamiento de oxidación por medio de agua oxigenada y luz UV apenas modifica la estructura cristalina de los nanotubos de carbono. Esto indica que el método de oxidación es poco agresivo, por lo que permite mantener la longitud y la superficie específica de los MWCNT originales, pero la cantidad de grupos funcionales oxigenados que se introducen en la estructura son suficientes para poder dispersarlos en medios acuosos.^[4,8]

El análisis mediante XPS muestra la presencia de grupos oxidados en los MWCNTox (**Figura 3. 3**). La deconvolución de la banda C1s muestra un pico principal centrado a 284.5 eV, que se atribuye a la estructura grafitica (sp^2).^[4] Los picos localizados a 286.7, 287.8 y 289 corresponden a átomos de carbono, unidos a diferentes átomos de oxígeno de los grupos funcionales alcohol, cetona, lactona y ácido carboxílico respectivamente. estas asignaciones se han realizado según la referencia.^[3]

No obstante, la composición de los grupos funcionales oxigenados se obtiene por ajuste de la cola de la banda C1s, por lo que su precisión puede ser cuestionable. por ello, se analizó la banda O1s, que aparece centrada a unos 531.5 eV y que puede ser deconvolucionada entres contribuciones: carbonilo (532 eV), carbonilo en ésteres y anhídridos, así como átomos de oxígeno en grupos hidroxilo, éter, éster y anhídridos (533 eV) y grupos ácidos carboxílicos (534 eV).

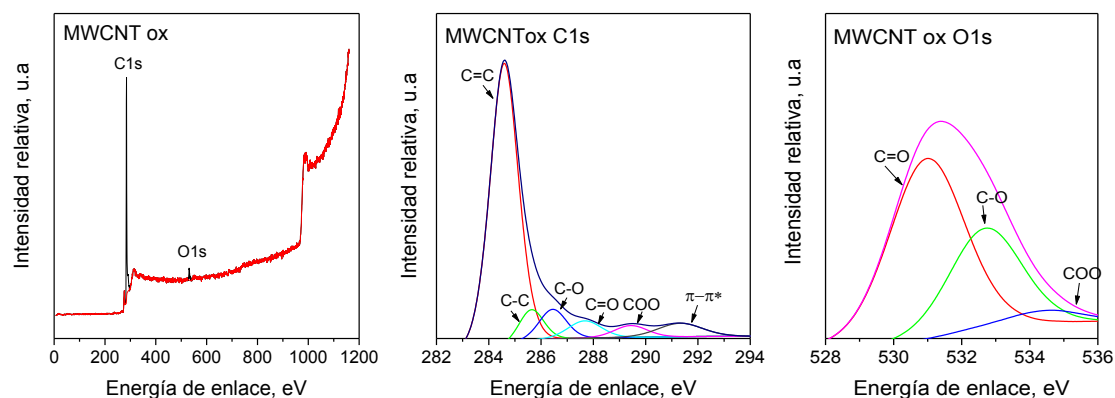


Figura 3.3. XPS de MWCNTox. Deconvolución de los picos C1s y O1s.

En la **Tabla 3.2** aparece el porcentaje atómico de los diferentes grupos funcionales. el contenido en oxígeno se sitúa alrededor de 1.8% y el de carbono gráfico alrededor de 98.2%. también se muestra la contribución las composiciones atómicas de carbono y oxígeno, así como el porcentaje de los diferentes tipos de enlace carbono-oxígeno. Como se puede ver, el porcentaje de oxígeno que se añade después del proceso de oxidación durante 15 minutos es muy pequeño (1.8%), pero suficiente para conseguir una buena estabilidad de las dispersiones de MWCNTox en medios acuosos.

Tabla 3.2. Composición atómica de MWCNTox. Datos obtenidos mediante las señales de las bandas C1s y O1s de los espectros de XPS.

Composición atómica de carbono, %

	C=C	C-C	C-O	C=O	COO	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ⁽¹⁾
<i>MWCNTox</i>	72.1	6.7	7.2	5.1	3.5	5.4	98.2

Composición atómica de Oxígeno, %

	C=O	C-O	COO	O ⁽¹⁾
<i>MWCNTox</i>	62.7	33.2	4.2	1.8

⁽¹⁾ Relación global entre átomos de C/O.

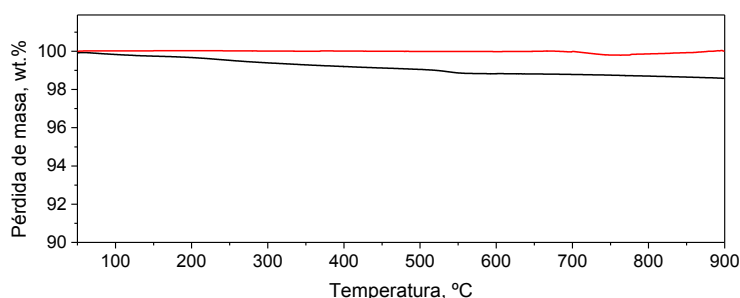


Figura 3. 4. Análisis termogravimétrico en atmósfera de N_2 de los MWCNT(negro) y MWCNTox (rojo).

Mediante termogravimetría en atmósfera inerte se comparó la estabilidad térmica de los MWCNTox con los nanotubos de carbono de partida. Como se puede ver en la **Figura 3. 4** los MWCNT son térmicamente estables en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Los MWCNTS tienen una pérdida gradual del $\sim 3\%$ de la masa inicial debido a la pérdida de los grupos funcionales incorporados durante el tratamiento de oxidación.^[9] Esto indica que el tratamiento con H_2O_2/UV modifica levemente la estructura de los MWCNT, únicamente se incorpora a la superficie de los mismos una pequeña cantidad de grupos funcionales oxigenados para mejorar su dispersabilidad en agua.

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman se presentan en la **Figura 3. 5**. Se pueden observar las bandas D y G características a 1350 y 1590 cm^{-1} respectivamente. La banda G está relacionada con la cristalinidad mientras que la banda D se refiere a los defectos.^[10]

Como se puede observar en la figura, en los MWCNT la banda G es más acusada que la banda D, lo que indica que la muestra es cristalina. Sin embargo, en la muestra MWCNTox, ocurre lo contrario, la banda debida a los defectos tiene mayor intensidad que la banda debida a la cristalinidad, lo que indica la oxidación de los nanotubos. Esta afirmación se corrobora con la relación entre la banda D y la banda G (I_D/I_G) que indica el grado de cristalinidad de los materiales (cuanto menor es esta relación, mayor es la cristalinidad). Los valores obtenidos para la relación I_D/I_G fueron 0.58 y 1.17 para los MWCNT y MWCNTox respectivamente.

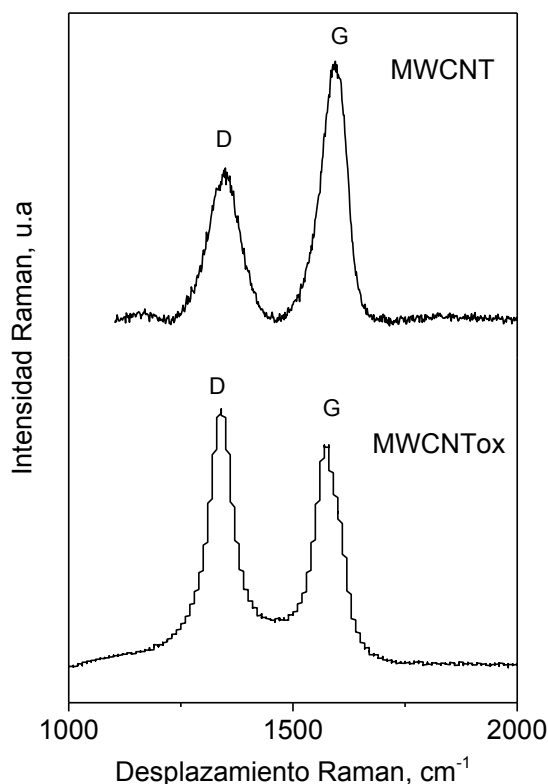


Figura 3. 5. Espectros Raman de los MWCNT y MWCNTox

3.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno fue preparado mediante vía química tal y como se ha comentado en la **sección 2.2.2(i)**. Este método en comparación con otros métodos típicos de preparación de óxido de grafeno (método de Brodie)^[11] añade mayor cantidad de grupos carbonilos y carboxilos a la estructura,^[12] lo que es eficiente para la formación de aerogeles de grafeno mediante tratamiento hidrotérmico.^[13–15]

El valor del área específica del óxido de grafeno medido mediante absorción/desorción de nitrógeno fue de 377.6 m²/g. El valor obtenido es un orden de magnitud menor que el área específica teórico para el grafeno exfoliado (2620 m²/g).^[16] Sin embargo, es casi tres órdenes de magnitud mayor que el área específica del grafito natural (0.6m²/g).^[10] Estos resultados sugieren que el método de Hummers es un método efectivo para la exfoliación del grafito. Mediante esta técnica se obtuvieron también los valores del volumen (0.915 cm³/g) y del radio de los poros (10.35 Å), similares a los reportados en bibliografía ^[11,25,].

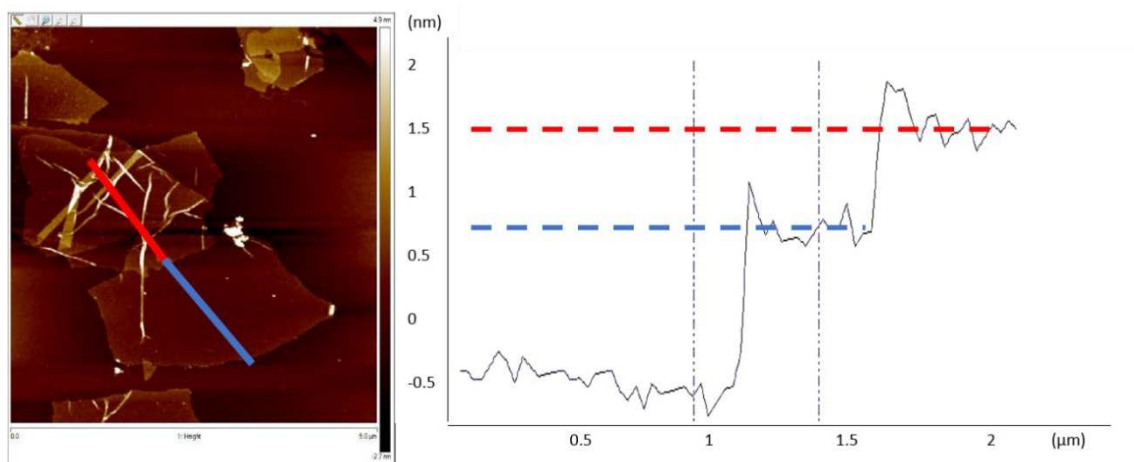


Figura 3. 6. Microscopía de Fuerza Atómica de las láminas de GO.

Por medio de AFM se puede estudiar la morfología de las láminas de GO. Como se aprecia en la **Figura 3. 6** las láminas tienen un espesor de ~ 0.6 nm, lo que indica que estamos dentro del intervalo de espesores reportados en bibliografía para el espesor de monocapa de grafeno (0.34-1.2 nm).^[17–19] El bajo espesor es debido a una completa exfoliación del grafito, ya que este espesor se aproxima al tamaño atómico del carbono (0.2 nm)^[20] siendo algo mayor debido a la presencia de los grupos funcionales oxigenados.

Por otro lado, se observa que las láminas tienen tamaños muy grandes (>500 nm) aunque no tienen una morfología bien definida. A la vista de estos resultados, es posible afirmar que el método de Hummers modificado usado para la preparación del óxido de grafeno es un método efectivo para la exfoliación de grafito con el que se pueden obtener monocapas de GO.

El difractogramas del GO se presenta en la **Figura 3. 7.** junto con el del grafito para comparar. La reflexión más característica del grafito aparece a 26.73° que se corresponde con el plano (002). Este pico es muy estrecho, lo que indica una alta cristalinidad propia de las estructuras gráficas y revela que la distancia interplanar (calculada por medio de la ecuación de Bragg^[21]) del mismo es 3.32 Å. En el GO, esta reflexión se desplaza a ángulos más bajos (~ 10 - 12°), que, en este caso, se corresponde con una distancia laminar de 12 Å. La distancia interlaminar en el GO es considerablemente mayor que el grafito debido a la presencia de grupos funcionales y moléculas de agua entre las láminas de grafeno.

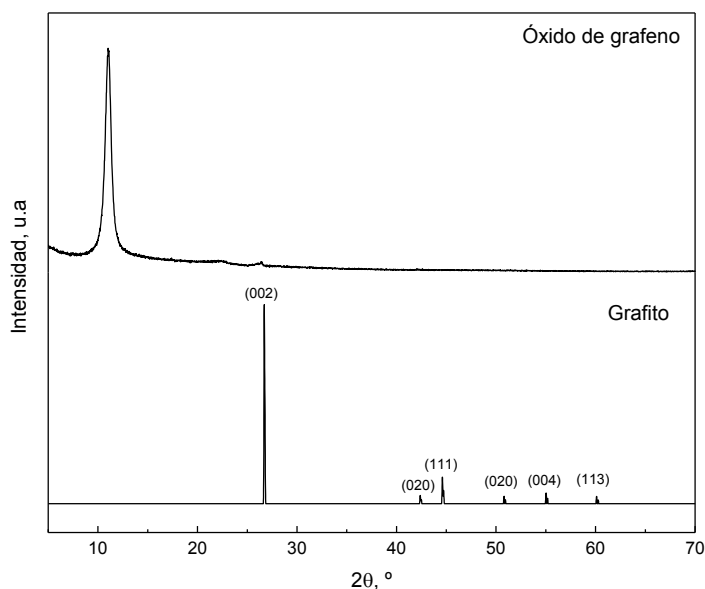


Figura 3. 7. DRX del GO y del grafito (R090047.9).

El espectro de XPS (**Figura 3. 8**) correspondiente al C 1s del GO presenta una banda centrada a 284.8 eV, análoga en los MWCNT, y una segunda banda centrada a 287 eV que indica claramente un elevado grado de oxidación en relación con los átomos de carbono presentes en diferentes grupos funcionales. No se observa la presencia de la contribución $\pi-\pi^*$ (290.4 eV), característica de estructuras poliaromáticas.

La banda correspondiente al O1s aparece centrada a unos 532 eV. De manera análoga al tratamiento que se hizo de esta banda con los XPS de los MWCNT, se ha deconvolucionado en tres contribuciones, de menor a mayor energía, a: carbonilo (532 eV), carbonilo en ésteres y anhídridos, así como átomos de oxígeno en grupos hidroxilo, éter, éster y anhídridos (533 eV) y grupos ácidos carboxílicos (534 eV).

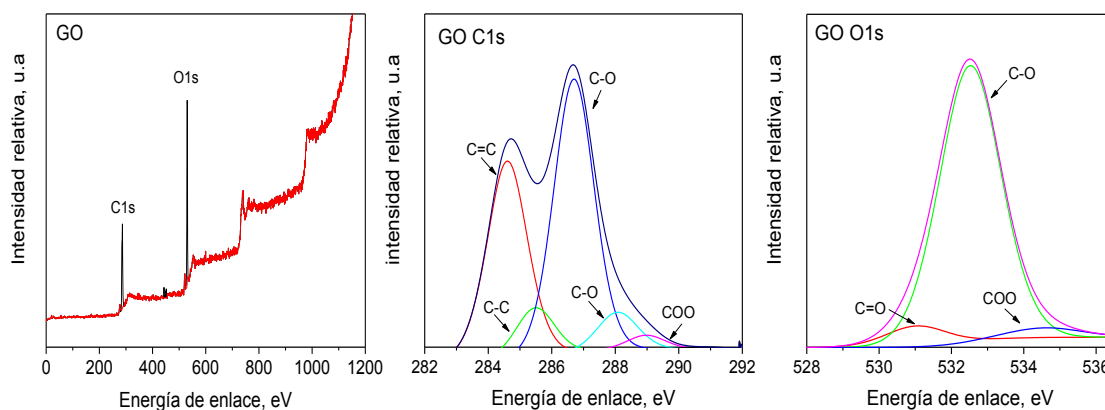


Figura 3. 8. XPS del GO.

Tabla 3. 3. Composición atómica de carbono y oxígeno para el GO*Composición atómica de carbono, %*

	C=C	C-C	C-O	C=O	COO	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ⁽¹⁾
GO	34.9	8.1	47.8	6.5	2.4	0.4	76.2

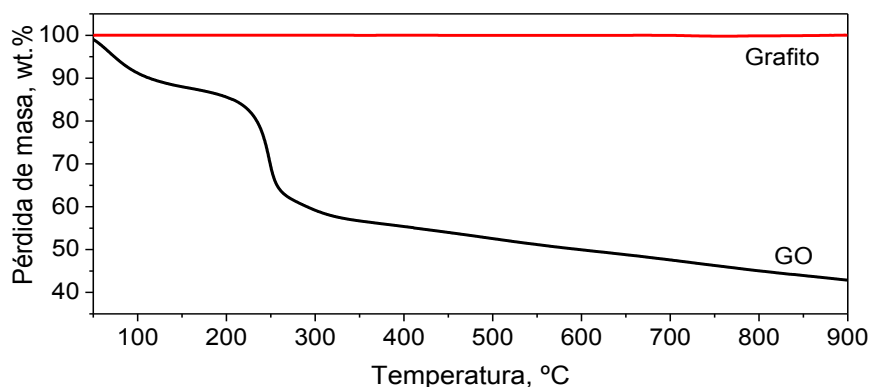
Composición atómica de Oxígeno, %

	C-O	C=O	COO	O ⁽¹⁾
GO	6.8	89.4	3.8	23.8

⁽¹⁾Relación global entre átomos de C/O.

La composición atómica de los enlaces (**Tabla 3. 3**) muestra que la mayor parte de los grupos funcionales son carbonilos en ésteres y anhídridos, así como hidroxilos, debido al alto porcentaje de C-O. finalmente es de destacar el elevado contenido en oxígeno, que alcanza un 23.8%, frente al 1.8% de los CNT. Este porcentaje de oxígeno en el GO es similar al reportado por Hummers para la oxidación de grafito. ^[26]

El análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno muestra la estabilidad térmica del GO comparada con la del grafito de partida. Como puede observarse en la **Figura 3. 9** mientras que el grafito apenas tiene pérdidas de masa en el intervalo de temperaturas de 50°C a 900°C, el GO presenta una pérdida de masa total del 52%, pérdida similar a lo reportado anteriormente. ^[27]

**Figura 3. 9.** Análisis termogravimétrico en atmósfera inerte del grafito y GO.

La primera pérdida de masa (12%) en el GO tiene lugar a temperaturas menores de 150°C y es típicamente debida a la desorción de agua fisisorbida en la superficie del GO.^[22] Una segunda pérdida de masa importante (30%) se produce alrededor de los 200 °C, la cual es atribuida a la descomposición de grupos funcionales poco estables.^[23] Los grupos más estables descomponen de manera aproximadamente continua (10%) a mayores temperaturas.^[24]

El espectro Raman del GO se presenta en la **Figura 3.10**, junto con el del grafito para comparar. En el espectro del grafito se puede ver que no existe banda D, debido a la cristalinidad del grafito que refleja la ausencia de defectos o impurezas. Sin embargo, para el GO se observan las bandas D y G, con una relación I_D/I_G de 0.97, coherente con elevado grado de oxidación del GO y con los resultados de XPS.^[28]

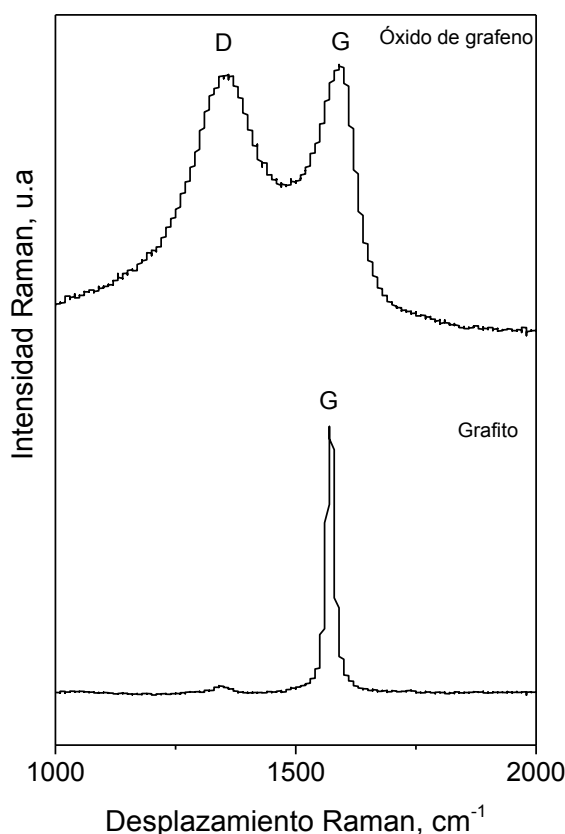


Figura 3. 10. Espectro Raman del grafito y GO.

Bibliografía

- [1] C. Bozena, P. Oleszczuk, A. Wia, *Environ. Pollut.* **2015**, *200*, 161–167.
- [2] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2970–2975.
- [3] O. Martín, H. R. Gutierrez, A. Maroto-Valiente, M. Terrones, T. Blanco, J. Baselga, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *140*, 499–507.
- [4] N. V. Qui, P. Scholz, T. Krech, T. F. Keller, K. Pollok, B. Ondruschka, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 464–469.
- [5] M. E. Birch, T. A. Ruda-Eberenz, M. Chai, R. Andrews, R. L. Hatfield, *Ann. Occup. Hyg.* **2013**, *57*, 1148–1166.
- [6] V. Jehová, G. Velázquez, Nanomateriales de Carbono, Síntesis, Funcionalización Y Aplicaciones, Tesis doctoral (uc3m), **2015**.
- [7] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 833–840.
- [8] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 833–840.
- [9] A. Mahajan, A. Kingon, Á. Kukovecz, Z. Konya, P. M. Vilarinho, *Mater. Lett.* **2013**, *90*, 165–168.
- [10] O. N. Shornikova, E. V. Kogan, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2009**, *83*, 1022–1025.
- [11] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, R. Menéndez, *Carbon N. Y.* **2013**, *65*, 156–164.
- [12] A. V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenström, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, E. Moons, *Carbon N. Y.* **2017**, *115*, 430–440.
- [13] H. P. Mungse, O. P. Sharma, H. Sugimura, O. P. Khatri, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22589.
- [14] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, K. P. Loh, *Chem. Mater.* **2009**, *21*,

2950–2956.

- [15] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, G. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4324–4330.
- [16] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [17] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856–5857.
- [18] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1643–1648.
- [19] K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhr, et al., *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203–207.
- [20] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1061–1105.
- [21] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edition*, **2001**.
- [22] N. T. Tung, T. Van Khai, M. Jeon, Y. J. Lee, H. Chung, J. H. Bang, D. Sohn, *Macromol. Res.* **2011**, *19*, 203–208.
- [23] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [24] J. I. Paredes, a Martí, J. M. D. Tasco, A Martí, **2008**, *24*, 10560–10564.
- [25] S. N. Alam, N. Sharma, L. Kumar. *Graphene*, **2017**, *6*, 1-8.
- [26] W. S. Hummers Jr., R. E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*;1339.
- [27] T. Wu, X. Wang, H. Qiu, J. Gao, W. Wang, Y. Liu. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*;4772-4779.
- [28] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus. *Phys. Reports*, **2009**, *473*; 51-87.

Capítulo 4

Caracterización de los aerogeles

Capítulo 4. Caracterización de los aerogeles

En este capítulo se presenta una caracterización general de las diferentes series de sistemas preparados. La caracterización llevada a cabo es de tipo morfológico y estructural para entender y poder explicar los resultados de apantallamiento electromagnético en cada sistema. Este capítulo se divide en cuatro apartados, uno para cada serie preparada:

- 4.1. Sistemas MWCNT:*Quitosano* con diferente porosidad.
- 4.2. Sistemas *GR:MWCNT* preparados por tratamiento hidrotérmico.
- 4.3. Efecto del tratamiento térmico. *GR:TT*.
- 4.4. Incorporación de nanopartículas magnéticas. *GR:Mag*

4.1. Sistemas *MWCNT:quitosano* con diferente porosidad

4.1.1. Caracterización estructural de los aerogeles: SEM y Porosimetría de mercurio

La **Figura 4. 1** muestra las imágenes más representativas de los aerogeles preparados a diferentes concentraciones y con diferente método de congelación. Se puede apreciar claramente la diferencia del tamaño de poro según el método de congelación empleado. Cualitativamente, este resultado puede ser explicado si se relaciona el tamaño del núcleo cristalino con el subenfriamiento. Un alto subenfriamiento (usando N₂ líquido) da lugar a un alto número de núcleos de hielo con un pequeño tamaño con un crecimiento muy limitado pues el proceso global es muy rápido. En primera aproximación, el tamaño de los núcleos que se forman durante el subenfriamiento (r_c) es inversamente proporcional al subenfriamiento, $r_c \propto (\Delta T)^{-1}$. Suponiendo que la dependencia de los procesos de nucleación y crecimiento con el subenfriamiento sean similares, la razón de tamaños de los cristales de hielo obtenidos a los dos subenfriamientos estudiados, congelación rápida ($r_{c,r}$) y congelación lenta ($r_{c,l}$), debería ser $r_{c,l}/r_{c,r} \sim 5.4$.

Después del proceso de liofilización, al sublimar el hielo, donde anteriormente se encontraban los núcleos de hielo ahora aparecerán poros. Por tanto, el análisis del tamaño de los poros será una indicación del tamaño de los cristales de hielo formados.

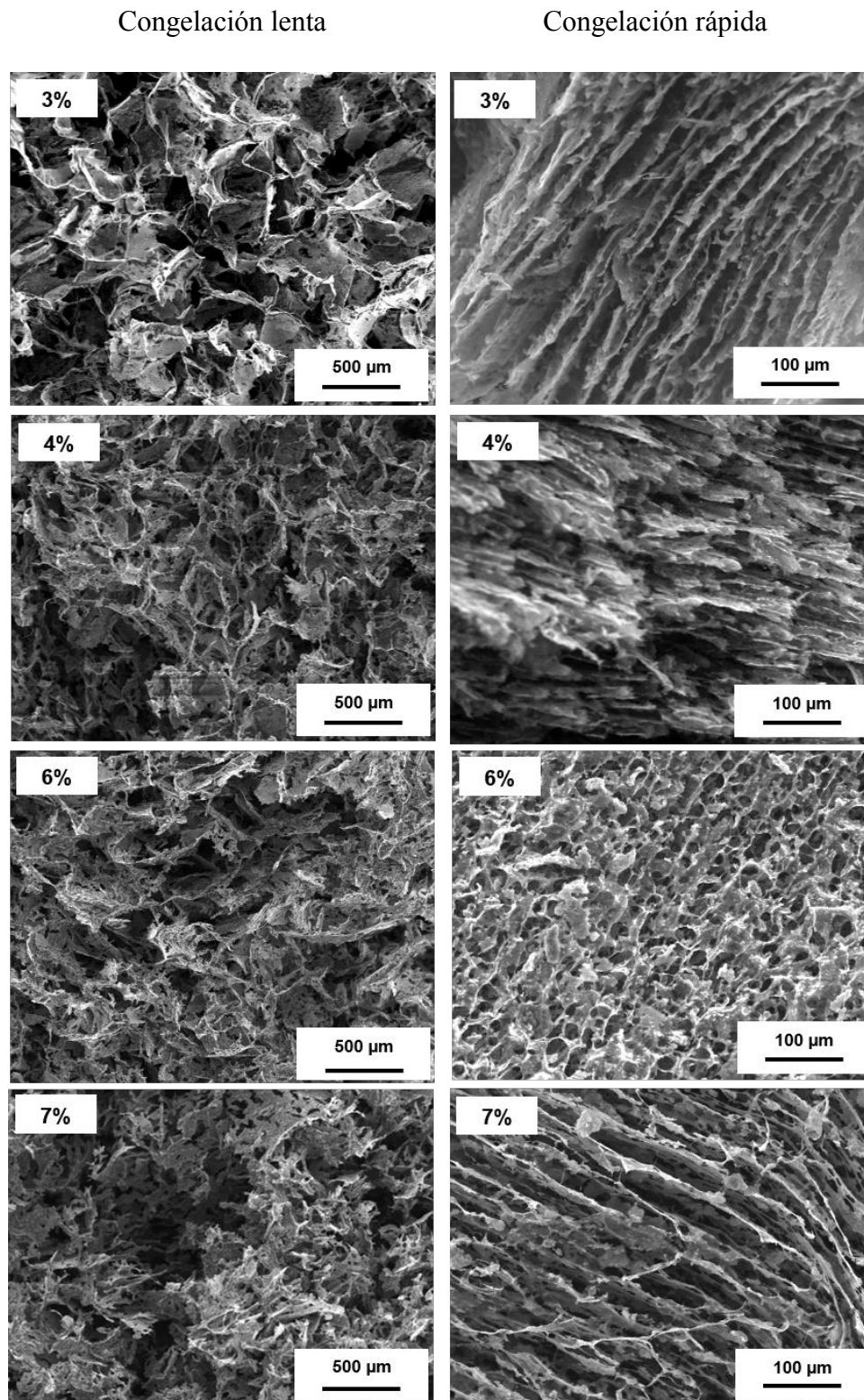


Figura 4. 1. Imágenes de SEM de los aerogeles con diferentes porcentajes de MWCNTs preparados mediante congelamiento con nitrógeno líquido (rápido) y usando un congelador convencional (lento).

El resultado teórico obtenido mediante el análisis de las imágenes de SEM es similar a lo calculado experimentalmente mediante la porosimetría de mercurio, por la cual, la relación $r_{c,l}/r_{c,r}$ está en valores entre 5-7. El tamaño promedio de poro obtenido por porosimetría de mercurio se presenta en la **Tabla 4.1** y la distribución de tamaños en la **Figura 4.2**. En la tabla se puede observar como a congelación lenta da lugar a un tamaño promedio de poro de 121 μm , mientras que los poros obtenidos mediante el proceso de congelación rápida tienen un tamaño promedio de 19 μm .

La porosidad, que se calcula como:

$$\% \phi = \frac{V_{poros}}{V_{Total}} * 100 \quad (\text{Ecuación 4. 1})$$

debería ser la misma en ambos tipos de congelación, ya que el volumen inicial de la dispersión y el volumen final del aerogel es el mismo para todos los casos. Sin embargo, se observa que las muestras congeladas rápidamente presentan menor porosidad que las otras y esto es debido a que la porosimetría de mercurio no mide los poros cerrados, ya que el mercurio no es capaz de penetrar en este tipo de poros; solo penetra en los canales que forman los poros (**Figura 4. 3**) y que comienzan en la superficie del aerogel hacia el interior de este.^[1]

Tabla 4. 1. Resultados de la porosimetría de mercurio.

	Congelación lenta				Congelación rápida			
Contenido MWCNT	3%	4%	6%	7%	3%	4%	6%	7%
Tamaño poro, μm	105	112	127	141	19	15	21	21
Área específica, m^2/g	0.52	0.49	0.41	0.37	2.01	2.15	2.27	2.18
Porosidad, %	63	58	56	61	31	21	34	41
Densidad, g/cm^3	0.046	0.040	0.044	0.047	0.033	0.047	0.038	0.052
Tortuosidad	1.52	1.55	1.59	1.54	1.88	1.89	1.84	1.84
K_t , $\text{nm}^2 * 10^{-3}$	28.6	27.7	35.4	49.9	0.36	0.15	0.52	0.12
Relación pared/poro	0.23	0.28	0.30	0.31	0.38	0.35	0.32	0.42

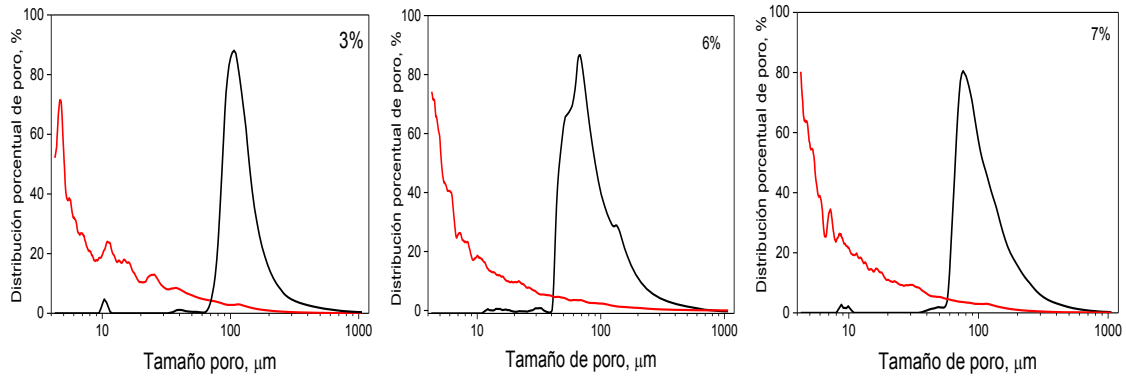


Figura 4. 2. Distribución del tamaño de poro en los diferentes aerogeles. Muestras congeladas por congelación rápida (rojo) y lenta (negro).

Por esta razón, la porosidad obtenida para las muestras congeladas rápidamente es diferente y menor que lo esperado, ya que este proceso de congelación es tan rápido que hace que el número de poros cerrados sea mayor que en la congelación lenta, donde el enfriamiento es más gradual y se forman mayor cantidad de poros abiertos y canales.

Lo mismo ocurre con la tortuosidad, que se define como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos:

$$\tau = \left(\frac{L_R}{L} \right)^2 \quad \text{(Ecuación 4. 2)}$$

donde L_R es la longitud de los canales formados por los poros abiertos y L la longitud total del aerogel.

La tortuosidad en las muestras congeladas con nitrógeno líquido es mayor que en los sistemas preparados por congelación lenta. Esto es debido a la heterogeneidad y la anisotropía de los poros formados cuando los cristales de hielo se forman rápidamente.

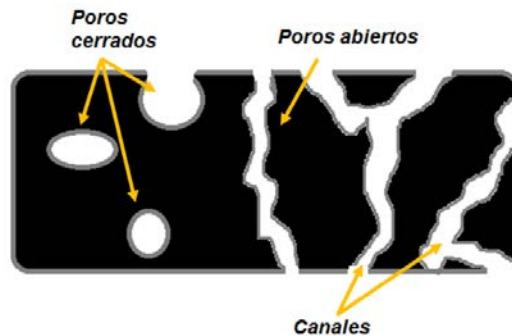


Figura 4. 3. Poros abiertos y cerrados en el aerogel.

Como se esperaba, la permeabilidad (K_t) es mayor en los sistemas congelados lentamente debido a la mayor porosidad en estos sistemas, aunque se aprecian pocas diferencias en los valores de la relación pared/poro. Esto sugiere que no hay grandes diferencias entre la interconectividad entre los poros, sino solo en el tamaño de los mismos.

4.2. Sistemas *GR:MWCNT* preparados por tratamiento hidrotérmico

Las láminas de óxido de grafeno poseen una distribución aleatoria con regiones aromáticas y alifáticas,^[2] lo que le da un carácter anfifílico. El óxido de grafeno posee carácter hidrofílico debido a la presencia de regiones alifáticas oxidadas que contienen átomos de carbono en configuración sp^3 tetraédrica, mientras que su carácter hidrofóbico es debido a la presencia de regiones aromáticas con átomos de carbono con configuración sp^2 formando anillos de benceno planos (**Figura 4. 4**).^[3] El óxido de grafeno posee numerosos grupos funcionales: los grupos epoxi e hidroxi están en el plano de la lámina de grafeno mientras que los grupos carbonilo, carboxilo, ester, diol, cetona, fenol, quinina y lactona se presentan en los bordes de las láminas de grafeno.^[4] Las funcionalidades oxidadas presentes en los bordes y en el plano basal de las láminas mejoran la dispersión del óxido de grafeno en disolventes polares y permiten la funcionalización^[2] de las láminas como la amidación en los grupos carboxilos^[5] o la sustitución nucleófila a través de los grupos epoxi.^[6] Por otra parte, las regiones aromáticas que tienen carbonos sp^2 proporcionan zonas hidrófobas que pueden interactuar con otras moléculas aromáticas a través de interacciones supramoleculares $\pi - \pi$.^[7]

La formación de los aerogeles se lleva a cabo mediante tratamiento hidrotérmico. Cuando una dispersión acuosa de óxido de grafeno se introduce en una autoclave y se mantiene durante un tiempo a una cierta presión y temperatura se produce la reducción de las láminas de grafeno y el autoensamblaje de las mismas.^[8,9] Según algunos autores, durante el proceso hidrotérmico, el oxígeno presente en los grupos oxidados de las láminas del óxido de grafeno se elimina de forma gradual en forma de CO_2 y se reestructura la estructura conjugada. Aumentan, por tanto, la hidrofobicidad y las interacciones $\pi - \pi$ entre las láminas de grafeno reducido que son las responsables de la

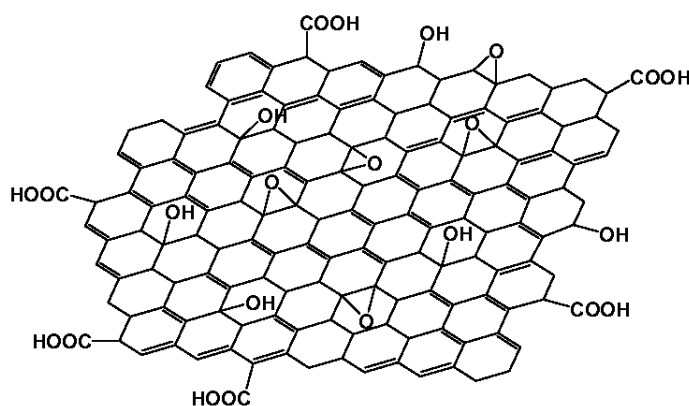


Figura 4. 4. Lámina de óxido de grafeno.

formación de un hidrogel tridimensional por autoensamblaje aleatorio de las láminas flexibles de grafeno reducido. Estos aerogeles suelen presentar una distribución de poros de hasta unos pocos micrómetros.^[10,11]

Por otra parte, se ha reportado que el óxido de grafeno es un buen dispersante de los nanotubos de carbono en agua formando dispersiones estables.^[12] En algunos estudios se ha comprobado que los nanocompuestos híbridos entre óxido de grafeno-nanotubos de carbono (GO-MWCNT) y grafeno-MWCNT (GR-MWCNT) presentan conductividades eléctricas más altas, mayores áreas específicas y mejores propiedades catalíticas comparado con estos materiales por separado.^[13,14] Si una cantidad de nanotubos de carbono se añade a las dispersiones de óxido de grafeno, las estructuras obtenidas después del tratamiento hidrotérmico estarán formadas por ambos materiales. La fuerte interacción $\pi - \pi$ entre las láminas del óxido de grafeno y entre el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono proporcionan una estabilidad excepcional a la red tridimensional del material híbrido resultante.^[15] Para controlar el tamaño de poro y obtener una morfología de poros homogénea se ha modificado un tratamiento hidrotérmico recientemente reportado^[16] en el cual se consigue estabilizar una suspensión de hexano en el carácter anfifílico del óxido de grafeno ya comentado. Cuando se realiza el tratamiento hidrotérmico a estas suspensiones, las láminas de GO se autoensamblan alrededor de las gotas de hexano (**Figura 4. 5**), por lo que al eliminar los disolventes (agua y hexano) se obtendrá una estructura porosa homogénea que reproducirá el tamaño inicial de las gotas de hexano.

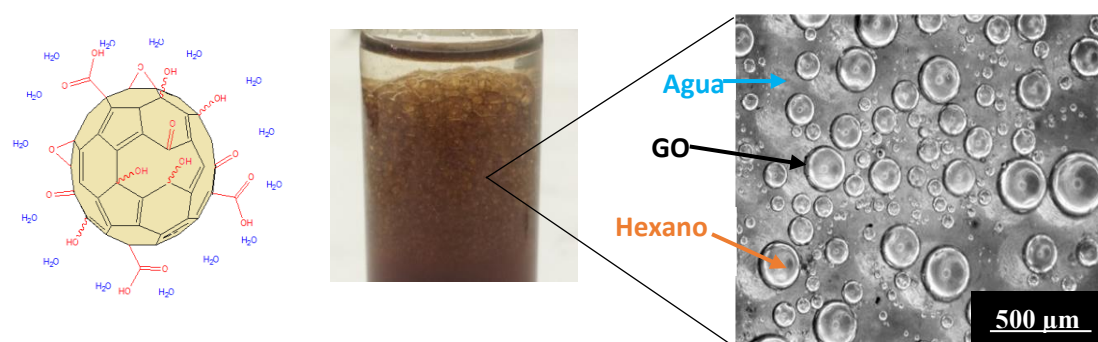


Figura 4. 5. Representación de una gota de hexano rodeada de GO que actúa como surfactante y permite formar una suspensión estable hexano/agua debido a su carácter anfifílico. Imagen macro y microscópica de dicha suspensión.

Se desconoce como influye el tratamiento hidrotérmico en las propiedades, composición y estructura del GO y de los MWCNT. La siguiente sección está dedicada a este estudio.

4.2.1. Efecto del tratamiento hidrotérmico en el GO y MWCNT.

El efecto del tratamiento hidrotérmico en el GO y los MWCNT fue evaluado mediante XPS analizando las señales correspondientes al C1s y O1s. Los resultados se encuentran en la **Figura 4. 6** (GO) y **Figura 4. 7** (MWCNT). En la **Tabla 4. 2** se muestran los resultados de la deconvolución de ambas bandas. Se adjuntan también los resultados obtenidos para el GO y los MWCNT oxidados (MWCNTox) para comparar el efecto del tratamiento hidrotérmico en la evolución de los grupos funcionales.

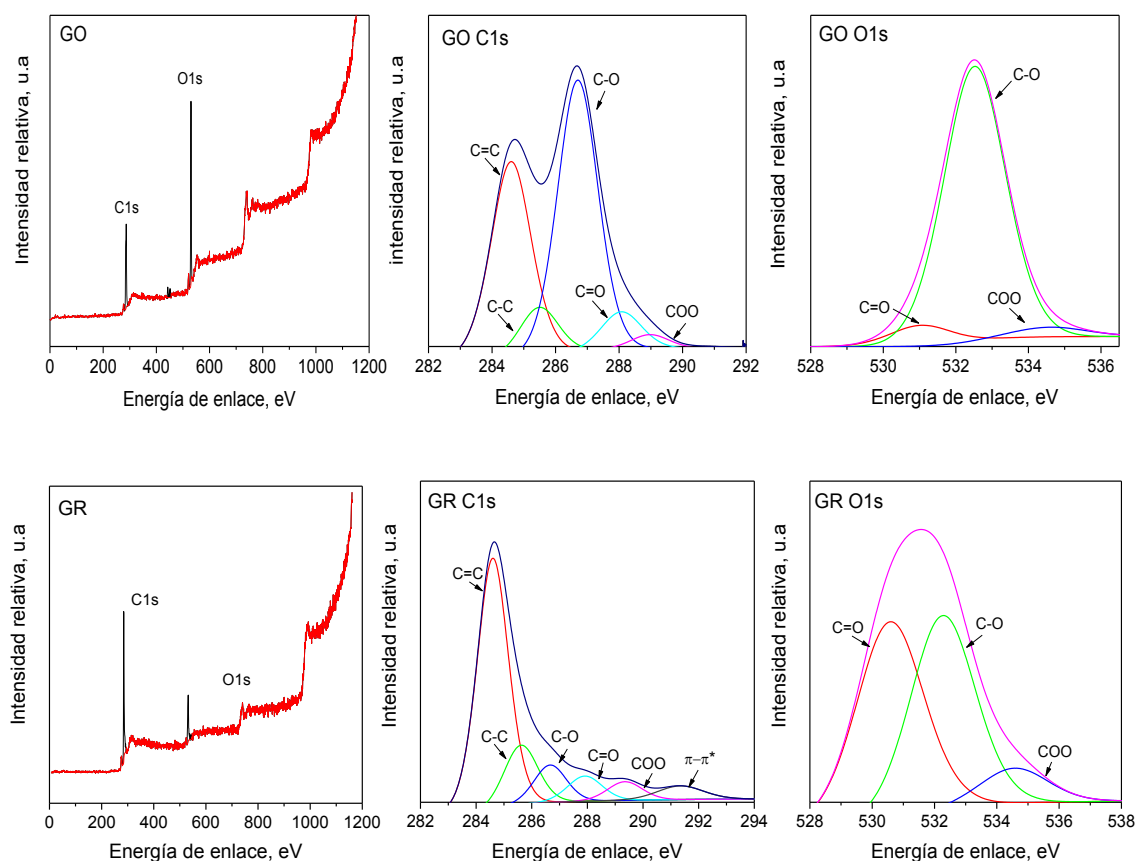


Figura 4. 6. XPS óxido de grafeno antes (GO) y después (GR) del tratamiento hidrotérmico.

Como se puede observar en la **Figura 4. 6.**, en el GR hay un aumento tanto de la estructura aromática (C=C) como alifática (C-C). Además, hay una reducción de la banda C-O, correspondientes a los grupos hidroxilo y epoxi. Como puede comprobarse, después del tratamiento hidrotérmico la cantidad de oxígeno del GO se reduce a la mitad. Este resultado confirma que el autoensamblaje de las láminas de GO durante el tratamiento hidrotérmico para la formación del aerogel implica una reducción del GO.^[17]

Por otro lado, se puede comprobar que el tratamiento hidrotérmico no tiene este mismo efecto en los MWCNTox. (**Figura 4. 7**), los cuales no varían su proporción C/O. Si que se puede observar que se da una pequeña oxidación de los mismos. Estos resultados sugieren que el tratamiento hidrotérmico afecta sobre todo al grafeno debido a que los CNT se consideran monodimensionales (1D) y la cantidad de los mismos que se añade no es suficiente para formar estructuras tridimensionales (3D).

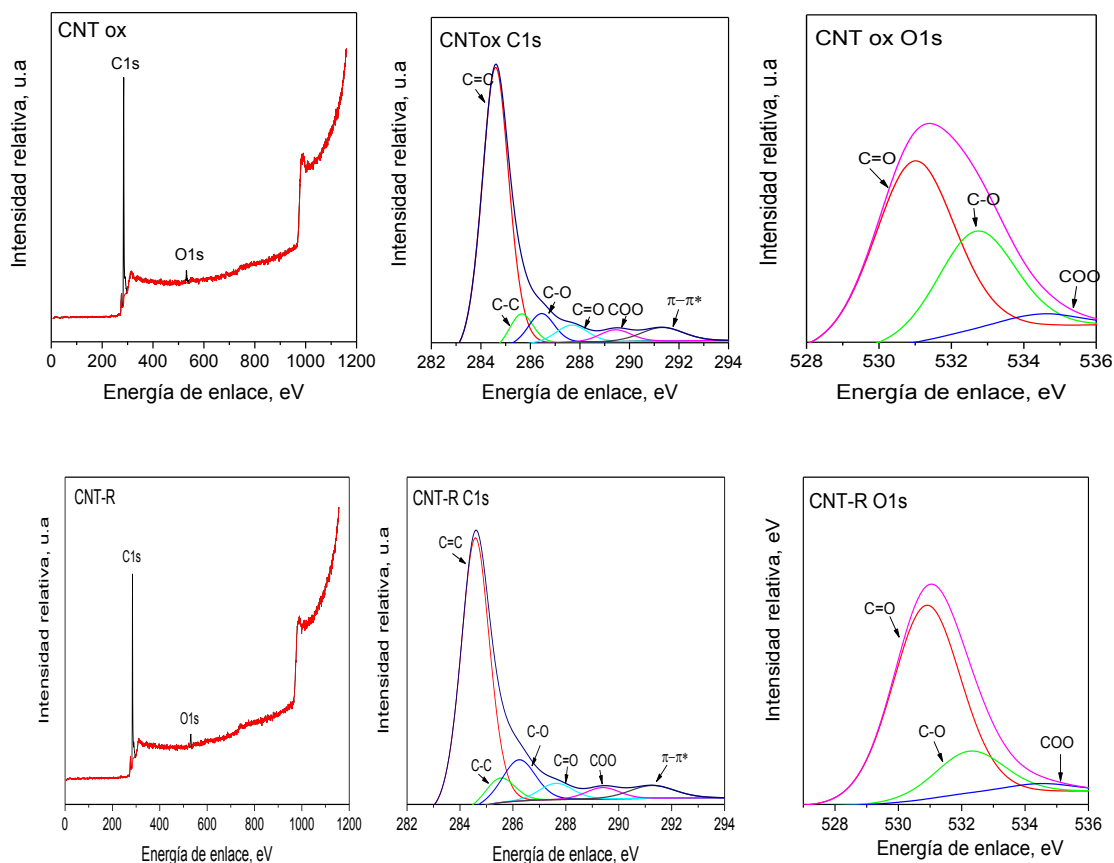


Figura 4. 7. XPS CNT antes (CNTox) y después (CNT-R) del tratamiento hidrotérmico.

Tabla 4. 2. Composición atómica de carbono y oxígeno en los materiales de partida antes y después del tratamiento hidrotérmico obtenidos a partir de los resultados de XPS.

Composición atómica carbono, %							
	C=C	C-C	C-O	C=O	COO	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ⁽¹⁾
GO	34.9	8.1	47.8	6.5	2.3	0.4	76.2
GR	59.9	15.0	9.1	6.5	4.9	4.7	88.9
CNTox	72.1	6.7	7.2	5.1	3.5	5.4	98.2
CNT	68.6	6.2	12.0	4.8	3.4	5.0	98.0
Composición atómica oxígeno, %							
	C=O	C-O	COO	O ⁽¹⁾			
GO	6.8	89.4	3.8	23.8			
GR	47.2	44.5	8.3	11.1			
CNTox	62.7	33.2	4.2	1.8			
CNT	79.3	17.5	3.2	2.0			

⁽¹⁾ Relación global entre átomos de C/O.

Por el contrario, debido a su morfología bidimensional (2D), las láminas de óxido de grafeno pueden reducirse y autoensamblarse.^[18] Con estos resultados podemos confirmar que el agua supercrítico producido en el proceso hidrotérmico juega un papel de agente reductor capaz de reducir eficazmente el grafeno oxidado.^[19]

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman (**Figura 4. 8**) muestran las bandas D y G características a 1350 y 1590 cm⁻¹ respectivamente. La banda G está relacionada con la cristalinidad mientras que la banda D se refiere a los defectos. Se obtuvo una relación I_D/I_G similar para los nanotubos de carbono (~1.20) antes y después del tratamiento hidrotérmico, lo que indica que los MWCNT no se ven afectados por el tratamiento hidrotérmico, a pesar de que la caracterización por XPS mostraba una leve oxidación de los mismos.

La relación I_D/I_G para el grafeno antes y después del tratamiento hidrotérmico disminuyó débilmente de 1.15 a 0.94 por lo que la banda referida a los defectos disminuye su valor con respecto a la banda referida a la cristalinidad.

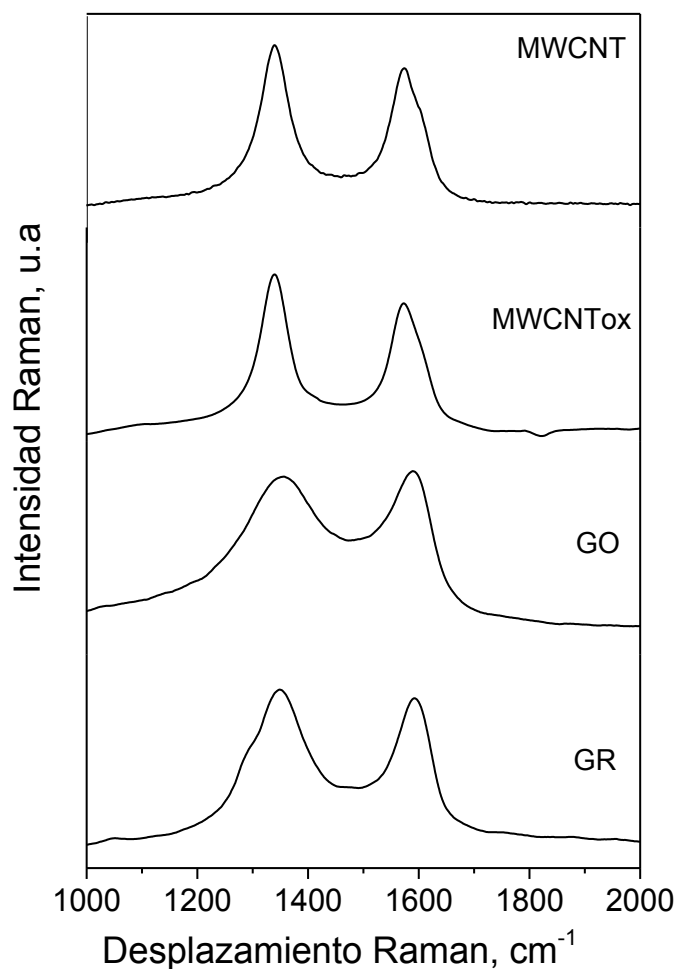


Figura 4. 8. Espectroscopía Raman de MWCNT antes (MWCNTox) y después (MWCNT-R) y del óxido de grafeno antes (GO) y después (GR) del tratamiento hidrotérmico.

4.2.2. Estructura de los sistemas GR:CNT

En ausencia de grafeno, una mezcla de agua/hexano es bastante inestable debido a que la tensión interfacial entre el agua y el hexano es muy alta ($\sim 51 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), lo que provoca una separación de fases cuando se detiene la agitación.^[20] Sin embargo, en presencia de GO las suspensiones se mantienen estables durante un largo periodo de tiempo (> 1 año). La red sp^2 de las láminas de GO se encuentra parcialmente perturbada debido al proceso de oxidación. Esto hace que existan defectos y grupos funcionales en los bordes,^[21] que confiere propiedades anfífilicas a las láminas de grafeno oxidado.

Este efecto tensoactivo permanece cuando el GO es parcialmente sustituido por MWCNTox (hasta una concentración de MWCNTox de 40%, ya que a concentraciones mayores no se forma el aerogel). Durante el proceso hidrotérmico las láminas de grafeno oxidado se reducen y se enlazan alrededor de las gotas de hexano, las cuales actúan como molde para formar los macroporos finales.^[16] Los aerogeles híbridos forman una estructura de redes tridimensional formada por una distribución de poros jerárquica. Las imágenes de SEM (**Figura 4. 9**) muestran como el tamaño de poro es similar en todos los aerogeles, aunque se observa una clara distorsión de los mismos a medida que se añaden nanotubos de carbono. Esta distorsión refleja que la formación del aerogel, reducción y autoensamblaje, se ve dificultada por la presencia de CNT.

Mediante análisis de imagen se pudo obtener el tamaño medio de los poros y su distribución para cada muestra. Los resultados se presentan en la **Figura 4. 10**. Es de destacar que los tamaños de poro apenas dependen de la composición en CNT y, sobre todo, la gran homogeneidad de los tamaños de poro, en torno a 220 μm , con desviaciones estándar del 1- 2%.

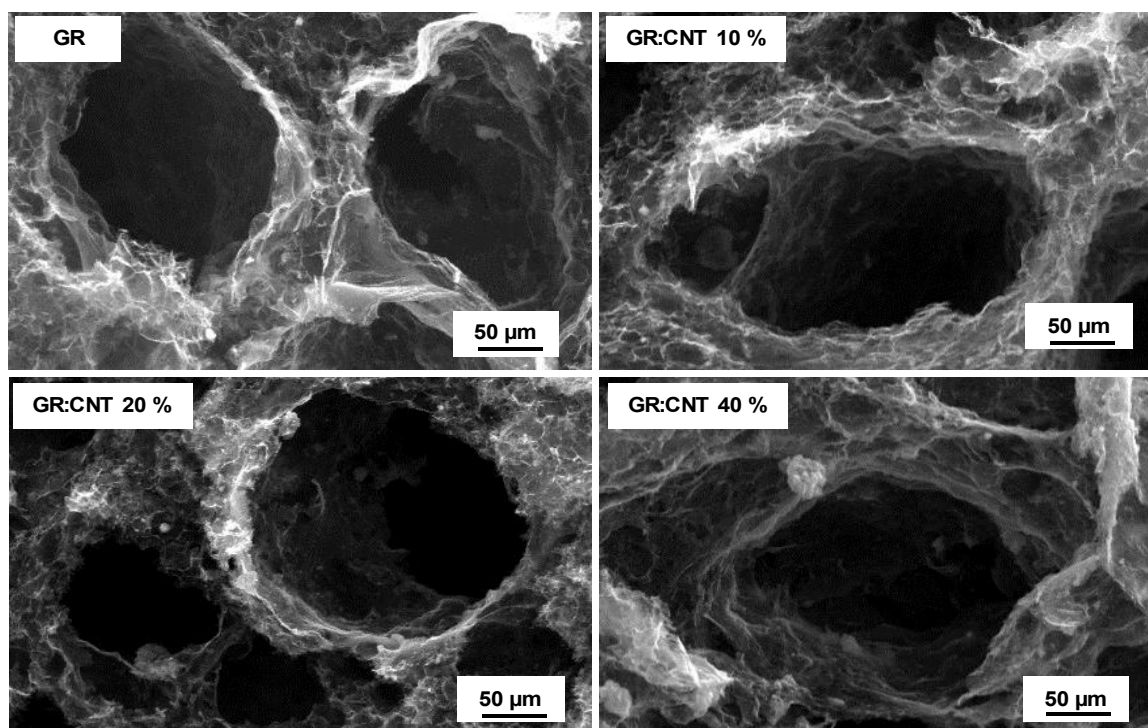


Figura 4. 9. Imágenes de SEM. Detalle de macroporos de los aerogeles preparados con diferentes porcentajes de MWCNT.

GR	GR:MWCNT10%	GR:MWCNT20%	GR:MWCNT40%
$225.2 \pm 3.2 \mu\text{m}$	$218.5 \pm 4.3 \mu\text{m}$	$223.1 \pm 2.2 \mu\text{m}$	$205.3 \pm 5.9 \mu\text{m}$

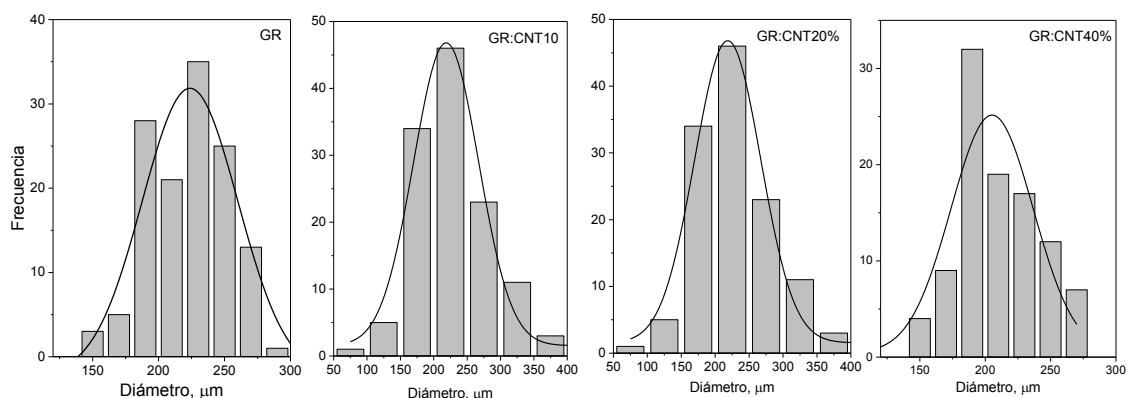


Figura 4. 10. Distribución del tamaño de poro realizado mediante análisis de imagen.

Estos poros se encuentran embebidos en la matriz del aerogel y las paredes de estos macroporos están formadas por CNTox, láminas de grafeno plegadas y una alta cantidad de microporos con un diámetro medio de $5 \pm 2 \mu\text{m}$ rodeados de CNTox y láminas de grafeno. En la **Figura 4.11** se muestra una imagen representativa de un macroporo y de los microporos presentes en su pared. Los macroporos se forman debido al enlace de las láminas de grafeno durante el proceso hidrotérmico alrededor de las gotas de hexano, y los microporos, como ya ha sido reportado, se atribuyen a la exclusión de agua debido al colapso de las láminas de grafeno durante el proceso hidrotérmico y a la coalescencia del

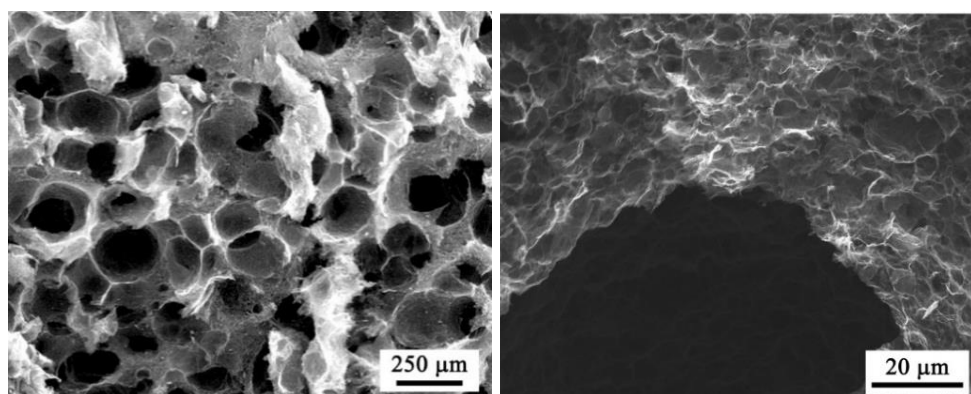


Figura 4. 11. SEM y FESEM del aerogel de GR. Morfología general del aerogel formada por macroporos(izquierda) y detalle de las paredes del aerogel formadas por microporos (derecha).

Tabla 4. 2. Densidad de las diferentes muestras GR:MWCNT.

	$\rho, \text{g/cm}^3$	Porosidad, %
GR	0.0085	99.53
GR:MWCNT 10%	0.0112	99.38
GR:MWCNT 20%	0.0113	99.37
GR:MWCNT 40%	0.0115	99.36

CO₂ que se desprende durante el tratamiento hidrotérmico debido a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados de las diferentes láminas de GO.^[22,23]

El proceso de liofilización hace que las partículas conductoras (GR y MWCNT) se compriman en las paredes del aerogel obteniéndose sistemas con alta porosidad, que se puede calcular según: $\text{Porosidad, \%} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{aerogel}}}{\rho_{\text{Grafito}}}\right) \cdot 100$. La densidad de los aerogeles se ha determinado por picnometría de helio y los valores de porosidad considerando un valor de densidad para el grafito en polvo 1.8 g/cm³ ^[24] y para los nanotubos de carbono un valor de 1.58-1.90 g/cm³ (en función del número de capas)^[25] Los resultados de porosidad y densidad se muestran en la **Tabla 4.3** en la que se pueden apreciar valores de densidad excepcionalmente bajos e inferiores a los reportados en la literatura.^[10,11,18,26–29]

4.2.3. Efecto del tratamiento hidrotérmico en la estabilidad y estructura cristalina de los aerogeles: TGA y DRX

Por medio del análisis termogravimétrico se puede corroborar la presencia de grafito y de nanotubos de carbono en cada una de las muestras pues ambos descomponen en un intervalo diferente de temperaturas. En la **Figura 4. 12** se muestra la derivada de la variación de masa en atmósfera de aire, tanto del grafito reducido como de los MWCNT después del tratamiento hidrotérmico. Como se puede observar, la degradación del grafito (~ 600 °C) ocurre antes que los MWCNT (~ 700 °C), como es de esperar por su alta cristalinidad y menor contenido en defectos. Estos termogramas permiten verificar la cantidad de GR y CNT que contienen los aerogeles. La comparación entre la composición nominal y la obtenida por TGA se presenta en la **Tabla 4. 4**. Los resultados indican que después del tratamiento hidrotérmico se mantiene la relación de composiciones inicial.

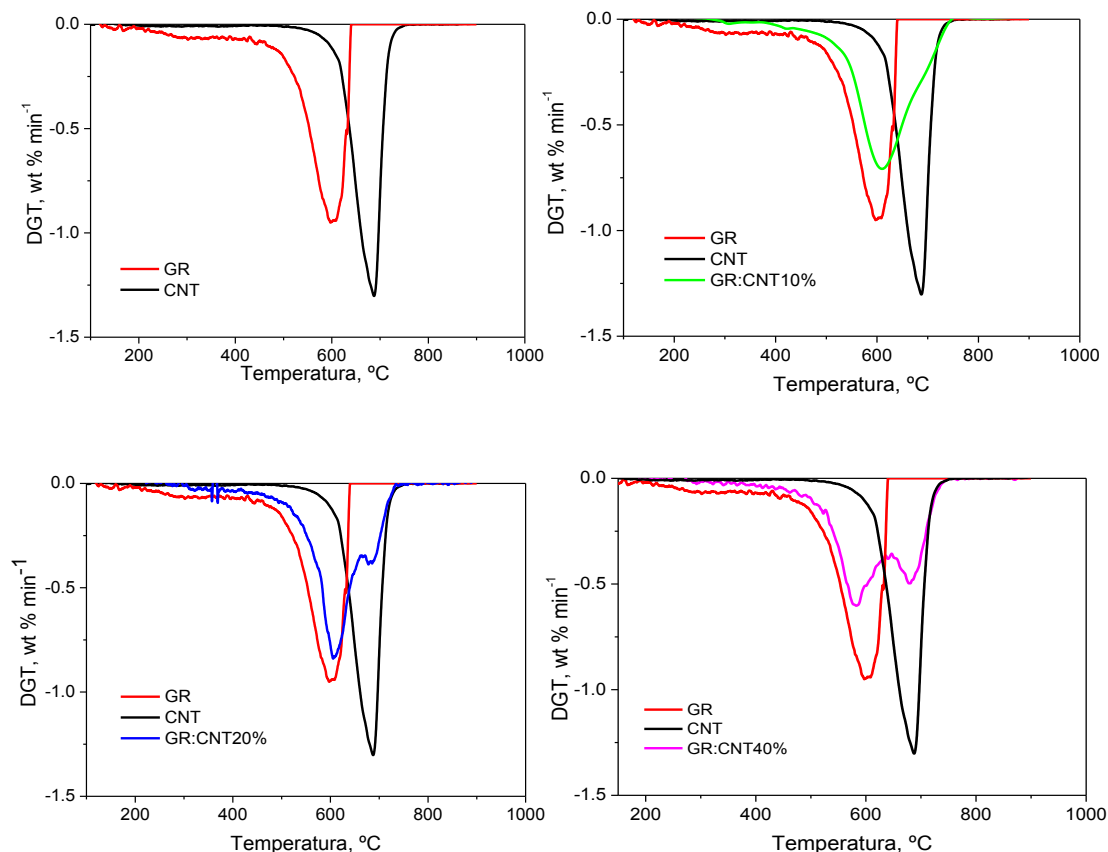


Figura 4. 12. TGA de las muestras GR:MWCNT comparado con el análisis termogravimétrico en atmósfera de aire de los MWCNTox y GR.

Los difractogramas de rayos X del grafeno y los nanotubos de carbono se muestran en la **Figura 4. 13**. El pico representativo del óxido de grafeno antes del proceso hidrotérmico aparece a 12° mientras que después de tratamiento se desplaza a 23.78° lo que indica que el grafeno ha pasado a un estructura más gráfica y que ha disminuido la distancia interlamina . Mediante la ley de Bragg se puede calcular la distancia entre las láminas de grafeno antes y después del tratamiento hidrotérmico.

Tabla 4. 4 Comparación entre la composición nominal inicial y composición obtenida mediante TGA de los aerogeles GR:MWCNT

	Composición nominal		Composición TGA	
	GR	MWCNT	GR	MWCNT
GR:MWCNT10%	90	10	88.29	11.71
GR:MWCNT20%	80	20	80.77	19.23
GR:MWCNT40%	60	40	62.02	37.98

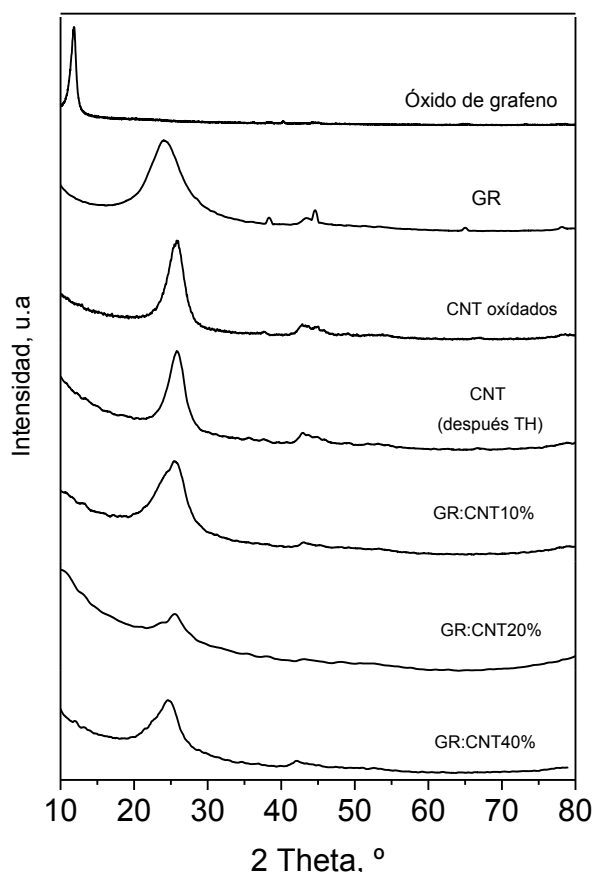


Figura 4. 13. DRX de las muestras GR:MWCNT comparados con los materiales de partida (GO, MWCNTox).

La distancia entre las láminas de grafeno antes del proceso hidrotérmico es de 0.698 nm; en cambio, después del tratamiento esta distancia disminuye a 0.382 nm, distancia ligeramente superior al grafito cristalino (0.335 nm)^[30]. Estos resultados confirman durante el tratamiento hidrotérmico el óxido de grafeno se reduce parcialmente y se da un aumento de las interacciones π - π entre las diferentes láminas.^[19]

El difractograma de rayos X de los nanotubos de carbono oxidados muestran dos picos a 26.1° y 44.25° que se corresponden a los planos (0 0 2) y (1 0 1) del grafito hexagonal respectivamente. En el espectro se pueden apreciar otros picos de baja intensidad que corresponden a sales de hierro debidas a impurezas remanentes del catalizador usado. El tratamiento hidrotérmico no afecta a los nanotubos de carbono ya que se obtienen espectros similares para los MWCNT antes y después del tratamiento hidrotérmico con un espaciado entre láminas de 0.413nm.

4.3. Aerogeles de grafeno reducido: efecto del tratamiento térmico (GR:TT).

El tratamiento hidrotérmico empleado para preparar aerogeles de grafeno comentado en la sección anterior se realiza durante 10 horas a 180°C, lo que equivale a una reducción térmica de 300°C en atmosfera reductora.^[31,32] En la reducción térmica bajo atmosfera reductora, la eliminación de los grupos oxigenados ocurre principalmente por formación de CO a CO₂, lo que genera vacantes atómicas y huecos en la estructura carbonosa. Aunque la eliminación de un grupo funcional aislado en el grafeno es un proceso altamente energético, el proceso se ve favorecido, tanto termodinámica como cinéticamente, por la presencia de otros grupos funcionales oxigenados muy próximos al que va a ser eliminado. Esta es la razón por la que los grupos vecinos estabilizan tanto la estructura final como los estados de transición mientras se produce la reacción de reducción.^[33,34] El óxido de grafeno posee en su estructura alta densidad de grupos oxigenados, lo que favorece energéticamente su eliminación a temperaturas inusualmente bajas para un material carbonáceo (150-250°C).

Sin embargo, aunque por esta ruta se pueden eliminar cierta cantidad de grupos oxigenados, la mayoría de los grupos oxigenados que permanecen en el óxido de grafeno

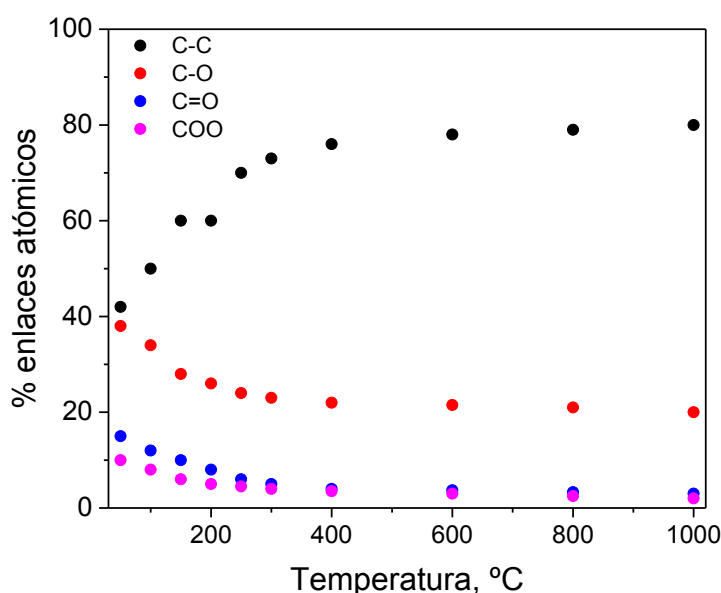


Figura 4. 14. Porcentaje teórico de enlaces atómicos C-C, C-O, C=O y COO en grafeno en función de la temperatura en atmósfera N₂/H₂.^[17,35,36]

requieren temperaturas mucho más altas para ser eliminados. Este mecanismo general permite explicar el hecho de que el óxido de grafeno reducido térmicamente a incluso temperaturas moderadamente altas (1000°C) mantenga oxígenos residuales en su estructura. A partir de los resultados experimentales de Chen, Huh, Acik y otros^[37], que midieron por XPS la variación de grupos funcionales en función de la temperatura de reducción del grafeno, es posible construir la **Figura 4. 14**. Se puede observar que a temperaturas relativamente bajas se elimina la mayor parte de los grupos oxigenados en el GO,^[38] que estos se eliminan a temperaturas por debajo de 600°C y que siempre queda una fracción de átomos de oxígeno muy difícil de eliminar. Yin^[39] ha estudiado en detalle la naturaleza de los grupos funcionales remanentes a altas temperaturas y ha concluido que tras la re-estructuración del grafeno únicamente quedan grupos funcionales en forma de éteres cíclicos que son finalmente eliminados a 900°C.

4.3.1. Caracterización morfológica y estructural: SEM, DRX, XPS, TGA y Raman.

En la **Figura 4. 15** se presentan tres imágenes de aerogeles de grafeno reducidos a 400, 600 y 1000°C en atmósfera de Ar/H₂. Se puede observar que el volumen y la morfología de los aerogeles no se ven alterados por la reducción térmica. No obstante, la medida de su densidad refleja una pérdida de masa apreciable, compatible con la eliminación de grupos funcionales oxigenados. En la **Tabla 4. 5** se recogen los valores de densidad y porosidad de los aerogeles tratados térmicamente; se adjunta también el valor de densidad del aerogel de grafeno sin tratar térmicamente (GR) para constatar que el tratamiento térmico produce una notable pérdida de densidad que es menor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. La densidad reduce su valor hasta casi la mitad del valor inicial y es notablemente inferior a la densidad de los aerogeles con MWCNT comentados en la sección anterior.

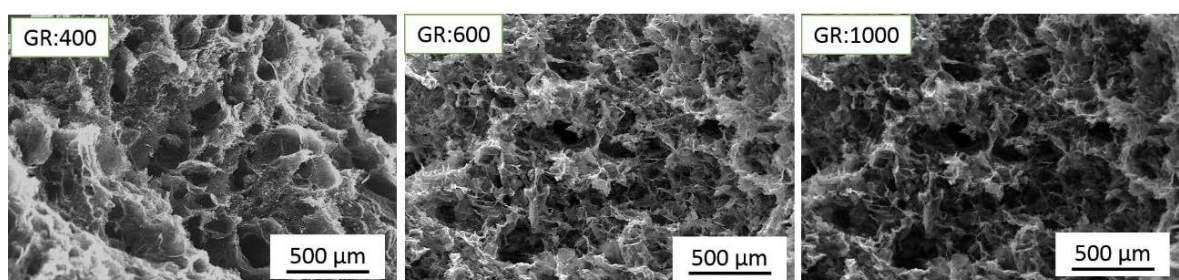


Figura 4. 15. Imágenes SEM GR:TT.

Tabla 4. 5. Densidad de las muestras GR:TT obtenidas mediante picnometría de helio
Porosidad calculada a partir de los datos de densidad.

	Densidad, g/cm ³	Porosidad, %
GR	0.0085	99.53
GR:400	0.0070	99.61
GR:600	0.0060	99.67
GR:1000	0.0056	99.69

Mediante las imágenes de SEM se ha calculado la distribución de tamaños de poro, así como el diámetro medio, y estos resultados se presentan en la **Figura 4.16**. Comparando los valores de tamaño de poro promedio con el del sistema sin tratar (GR, 225.2 ± 3.2 μm) se confirma la apreciación cualitativa mencionada más arriba: el tratamiento térmico reduce el tamaño de poro no más de un 10% de su valor inicial.

En la **Figura 4. 17** se presentan los difractogramas de rayos X del óxido de grafeno (GO), el aerogel de grafeno preparado por tratamiento hidrotérmico (GR), y los aerogeles tratados térmicamente a diferentes temperaturas: 400, 600 y 1000°C (GR:400, GR:600 y GR:1000, respectivamente).

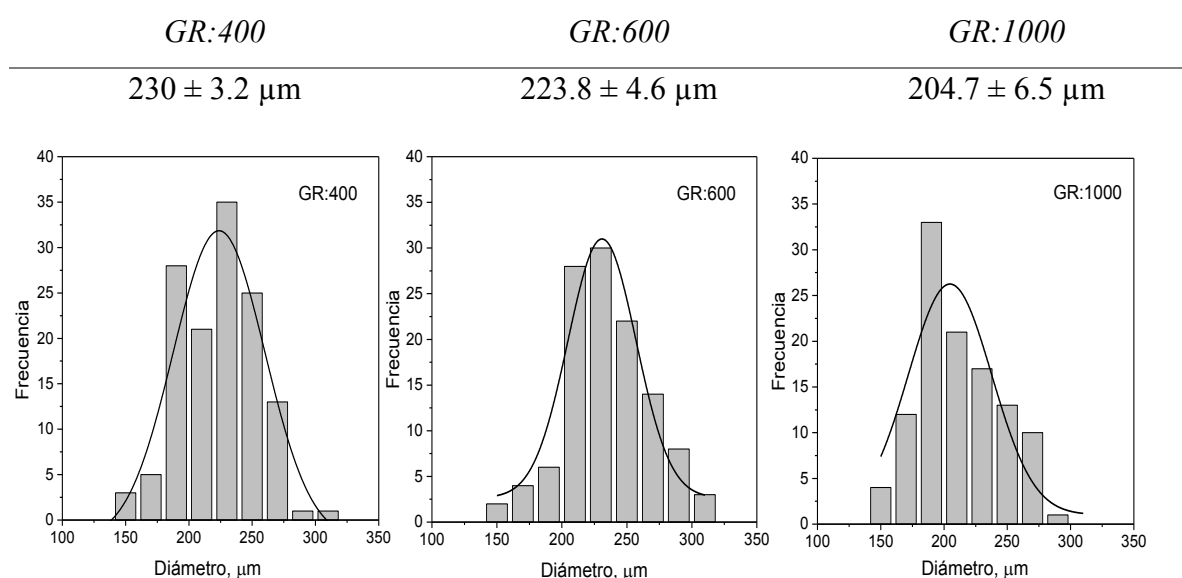


Figura 4. 16. Distribución de diámetro medio de poro realizado mediante análisis de imagen.

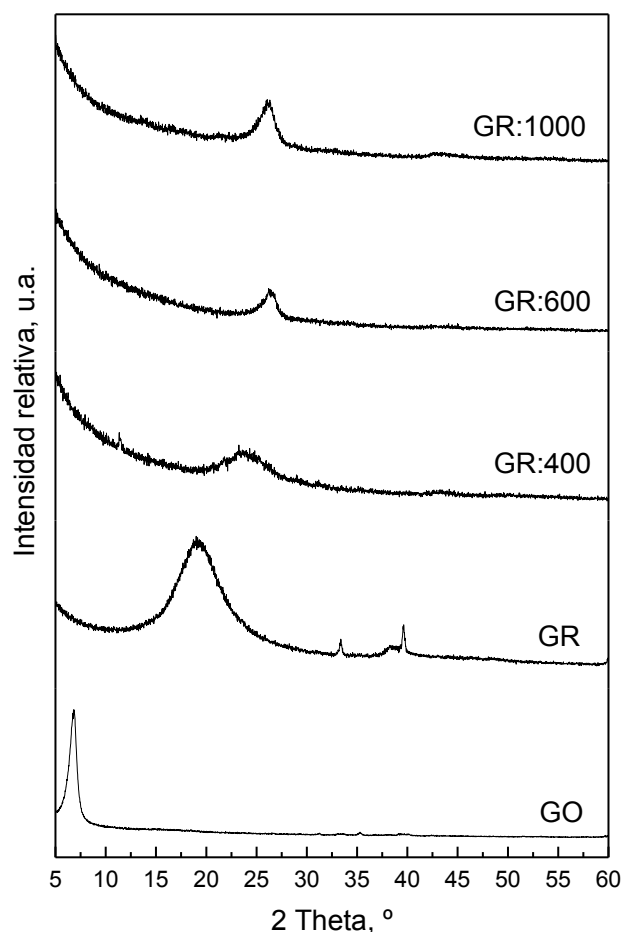


Figura 4. 17. DRX del GO y de las muestras GR:TT.

la reflexión correspondiente al plano (002) se desplaza a mayores valores del ángulo 2θ , al tratar los aerogeles a 400 y 600°C. el tratamiento térmico a 1000°C no produce cambios significativos en la posición de esta reflexión. en términos de la distancia interlaminar, ésta varía de la siguiente forma: 3.54, 3.41 y 3.39 Å para reducciones térmicas a 400, 600 y 1000°C respectivamente, lo que indica una disminución de la distancia interlaminar con la temperatura de tratamiento térmico

Aunque el óxido de grafeno reducido térmicamente posee distorsiones debido a la nanocurvatura intrínseca de su estructura,^[35,40–43] el menor valor obtenido de la distancia interlaminar (a 1000°C) es muy próximo al del grafito puro (~3.34-3.36 Å).^{[24] [40,41]} Sin embargo, la ausencia de otras reflexiones características del grafito permite afirmar que el tratamiento térmico no produce la grafitización de la estructura de los aerogeles, sino que produce pequeños cambios locales en las distancia entre láminas, lo cual es coherente con las observaciones de su morfología realizadas por SEM.

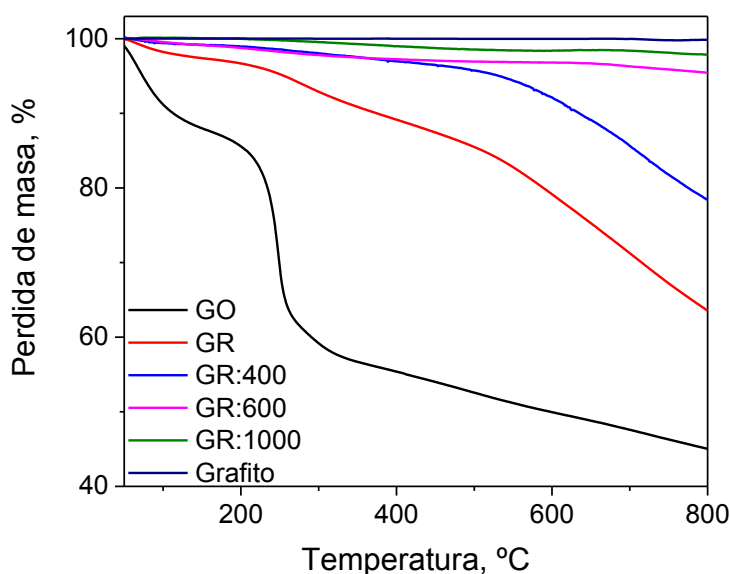


Figura 4. 18. TGA en atmósfera de N_2 para el grafito, GO, muestra GR y muestras GR:TT.

Mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de N_2 se ha estudiado la estabilidad térmica de todas las muestras además de la del grafito y la del óxido de grafeno. Los resultados se presentan en la **Figura 4. 18**.

Las trazas termogravimétricas confirman que las pérdidas de masa son progresivamente menores cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. Además, la muestra reducida a 1000°C apenas contiene grupos funcionales, ya que la pérdida de masa es solo del 2% en el intervalo de temperaturas estudiado.

Los análisis realizados por XPS, que se presentan en la **Figura 4. 19**, confirman la eliminación de los grupos funcionales oxigenados a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico realizado. En la **Tabla 4. 6** se muestra la variación de la composición atómica global de carbono y oxígeno. Después del tratamiento hidrotérmico

Tabla 4. 6. Composición atómica de carbono y oxígeno para las muestras GR:TT.

	% Carbono ⁽¹⁾	% Oxígeno ⁽¹⁾
GR	89.90	11.10
GR:400	90.46	9.54
GR:600	95.08	4.92
GR:1000	99.25	0.75

⁽¹⁾ Relación global entre átomos de C/O.

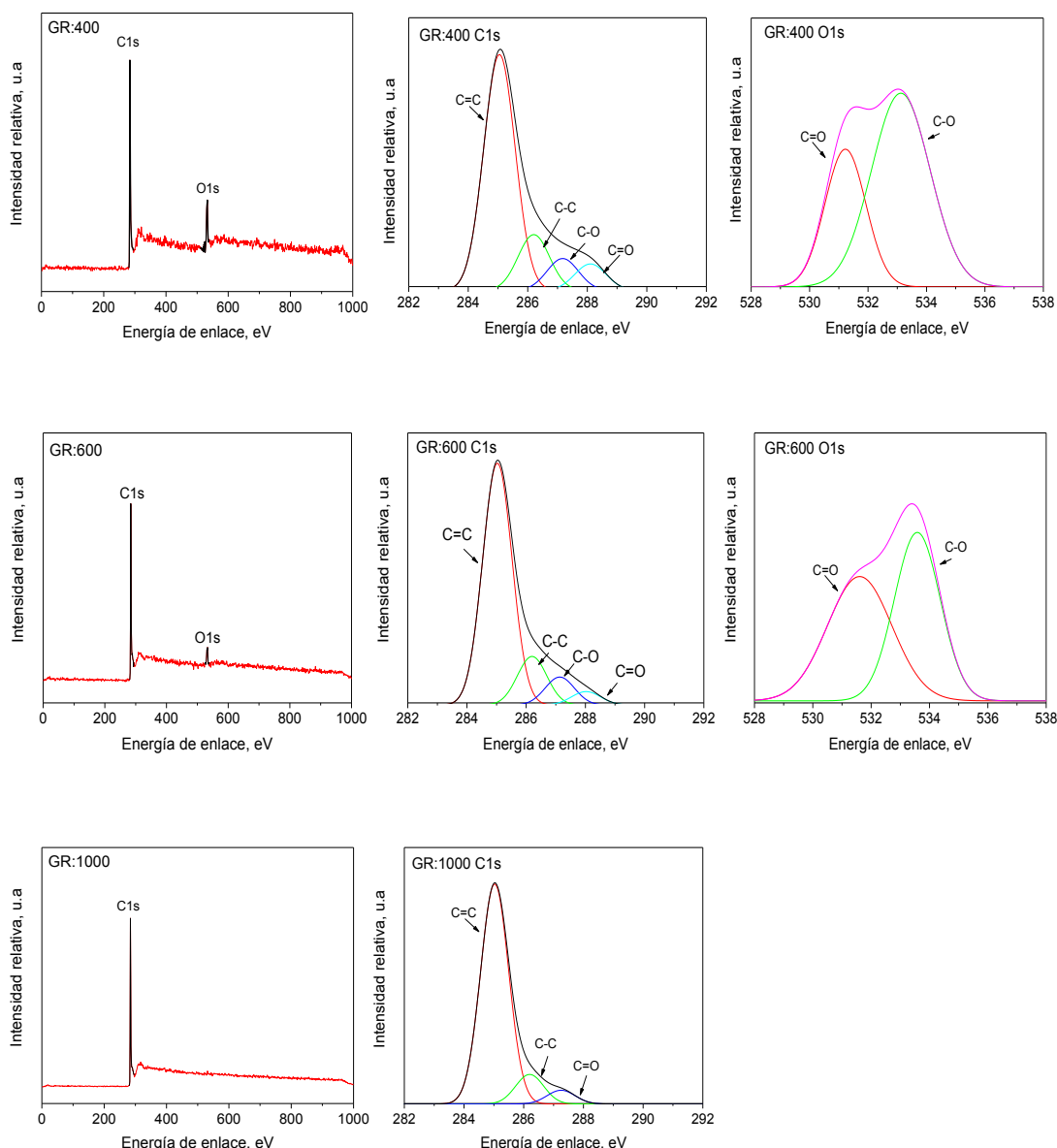


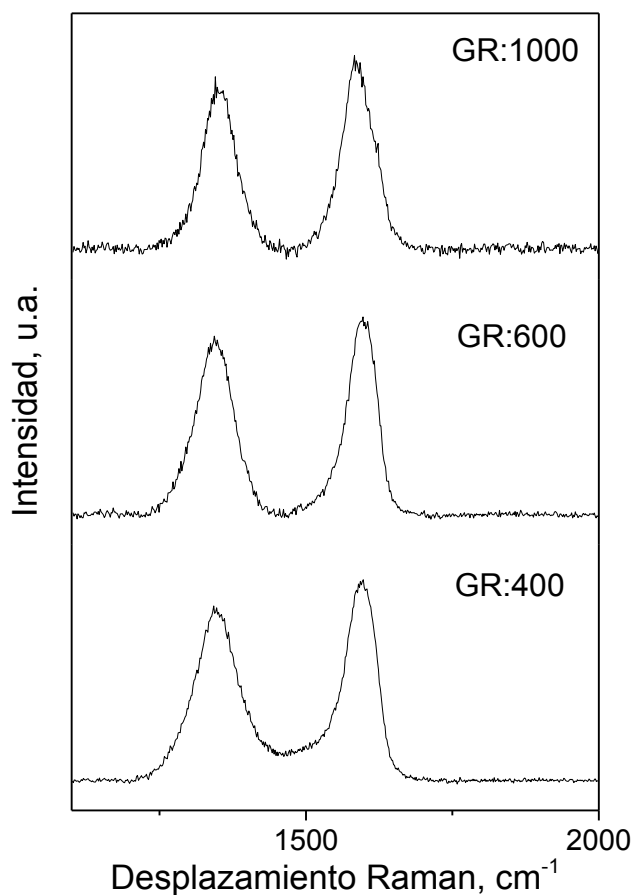
Figura 4. 19. Espectros XPS correspondientes al carbono (C1s) y oxígeno (O1s) correspondientes a las muestras GR:400, GR:600 y GR:1000.

el aerogel de GR mantiene una cierta proporción de oxígeno (11.1%) que se elimina a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, hasta llegar a la muestra GR:1000 donde únicamente se mantiene un 0.75% de oxígeno. Los resultados de la deconvolución de las bandas C1s y O1s se presentan en la **Tabla 4. 7.**, donde se puede apreciar que, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, se eliminan los grupos funcionales oxigenados, permanecen prácticamente constantes los carbonos alifáticos (sp^3) y aumenta notablemente la proporción de carbonos sp^2 . Es interesante observar que en intervalo 400-600°C la naturaleza de los grupos funcionales residuales cambia, siendo predominantes los grupos C-O a expensas de los grupos carbonilo.

Tabla 4. 7. Composición atómica de carbono y oxígeno en las muestras GR:TT.

	Composición atómica de carbono, %				Composición atómica de oxígeno, %	
	C=C	C-C	C-O	C=O	C=O	C-O
GR:400	73.50	13.94	7.47	5.09	47.95	52.05
GR:600	79.38	13.14	5.35	2.13	35.50	64.50
GR:1000	82.48	12.68	4.84	---	---	---

El aumento en un 10% de los carbonos sp² podría atribuirse a un proceso de grafitización asociado a la disminución de defectos en su estructura. Los espectros Raman, que se presentan en la **Figura 4. 20**, muestran unos valores de la relación I_D/I_G de 0.91, 0.89 y 0.87 para las muestras GR:400, GR:600 y GR:1000 respectivamente. Esta relación disminuye con respecto al calculado para la muestra GR (0.94).

**Figura 4. 20.** Espectros Raman de las muestras GR:TT.

4.4. Aerogeles de grafeno reducidos decorados con nanopartículas magnéticas (GR:Mag)

Entre las excepcionales propiedades del grafeno, se encuentra la alta área específica que posee, lo que hace que sea un excelente sustrato para dispersar nanopartículas.^[44,45] Dentro de la variedad de nanopartículas, la incorporación de nanopartículas con naturaleza superparamagnética como son las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) pueden mejorar algunas de las propiedades del grafeno debido al efecto sinérgico que se puede establecer entre ambos.^[46,47] La síntesis de nanopartículas por métodos asistidos por microondas^[48–50] ofrece múltiples ventajas como la velocidad y el alto rendimiento de la reacción frente a los métodos convencionales.^[51–54] Además, como demostraremos, se puede una nucleación y crecimiento homogéneo de las nanopartículas sobre las láminas de grafeno.

Los aerogeles decorados se prepararon según se describe en el Capítulo 2. La morfología y estructura de estos aerogeles se examinó por SEM. en la **Figura 4. 21** se muestra una imagen representativa de estos aerogeles decorados junto con una imagen de SEM de un aerogel sin decorar con fines de comparación.

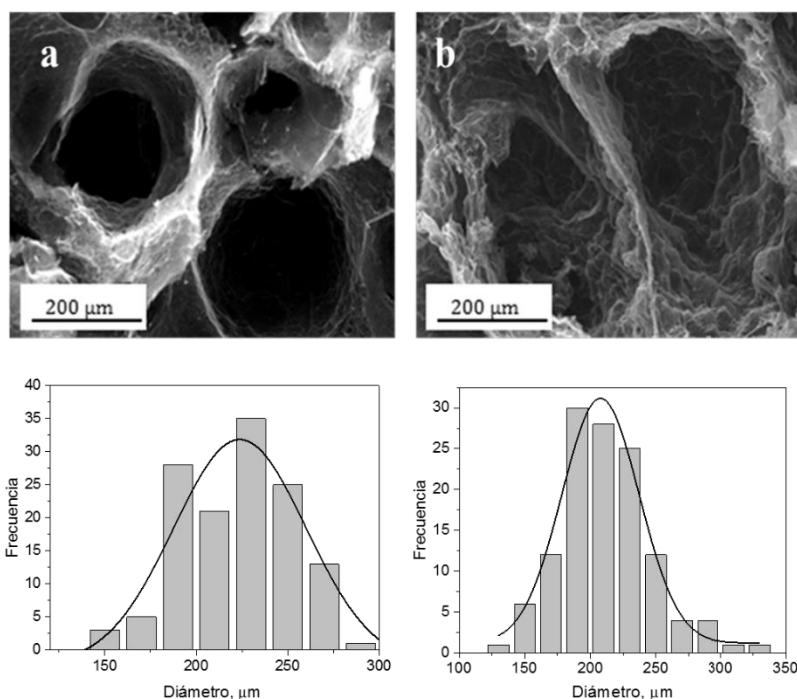


Figura 4. 21. Imágenes de SEM de la muestra de GR (a) y GR:Mag (b). Distribución del tamaño medio de poro de ambas muestras medido por análisis de imagen.

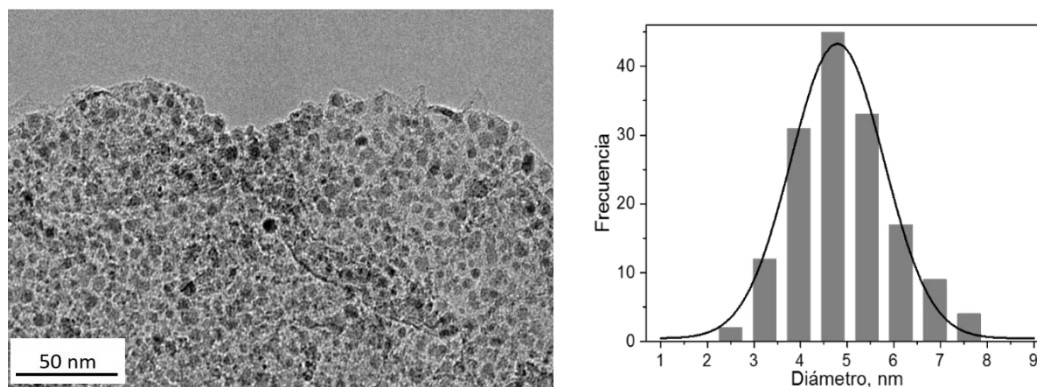


Figura 4. 22. Imagen de TEM de una lámina de grafeno que forma el aerogel GR:Mag con NPs de Fe_3O_4 . Distribución de tamaños de las NPs de magnetita.

El análisis de las imágenes de SEM permitió determinar la distribución de tamaños, así como el tamaño promedio de poro. Se obtuvo un resultados de $207.7 \pm 2.0 \mu\text{m}$, similar al encontrado para aerogeles sin decorar ($225.2 \pm 3.2 \mu\text{m}$). No obstante, puesto que el proceso de decoración empleado exigió el tratamiento con microondas del aerogel ya formado por tratamiento hidrotérmico, se observan variaciones en la porfología de los poros: estos aparecen distorsionados y con paredes más rugosas que en los GR sin decorar.

El detalle de las nanopartículas magnéticas sobre láminas de grafeno se estudió por TEM. En la **Figura 4.22** se presenta una imagen representativa en la que se puede observar un recubrimiento muy homogéneo sin presencia de agregados. el análisis en la distribución de tamaños permitió calcular el tamaño promedio de las nanopartículas, que fue de $4.7 \pm 1.1 \text{ nm}$. Este tamaño se comparará con el obtenido por otras técnicas que se discuten a continuación.

El difractograma de RX de estos aerogeles se presenta en la **Figura 4. 23** junto con el difractograma del grafeno reducido con fines de comparación. Se puede observar la coincidencia de la reflexión del plano (002) del grafito que domina el difractograma por ser el compuesto mayoritario. Las líneas verticales señalan las reflexiones de la magnetita con estructura de espinela cúbica y con una constante de celda $a = 8.39 \text{ \AA}$, según la ficha 19-0629 de la JCPDS. ^[55] Se puede observar que las reflexiones más intensas, correspondientes a los planos indicados en la figura, aparecen en el difractograma con claridad a pesar del alto nivel de ruido, lo cual confirma que las nanopartículas a un óxido de hierro. Magnetita y maghemita presentan un difractograma muy similar. Su distinción se deja para la discusión de su comportamiento magnético y conductividad.

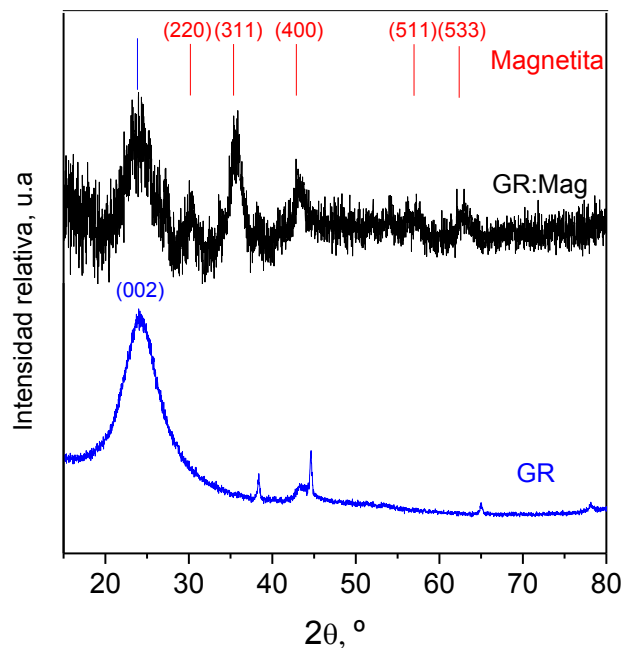


Figura 4. 23. DRX de las muestra GR y GR:Mag. Difractograma teórico del Fe_3O_4 .

El tamaño de cristal se las nanopartículas se determinó mediante la ecuación de Scherrer:^[56]

$$d = \frac{\lambda}{B_r \cos \theta_r} \quad (\text{Ecuación 4. 3})$$

donde B_r es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ_r es el ángulo correspondiente con el máximo del pico.

De acuerdo con esta ecuación y usando la reflexión correspondiente al plano (311) de la magnetita, el tamaño el cristal se estimó en 4.6 ± 0.9 nm, en excelente concordancia con los resultados del análisis de las imágenes de TEM

El contenido en magnetita del aerogel se estimó mediante termogravimetría en aire. En la **Figura 4. 24** se presenta la traza termogravimétrica junto con su derivada. Se ha interpretado que los procesos que ocurren durante la combustión del aerogel son: combustión del grafeno a CO_2 y oxidación del óxido de hierro Fe_3O_4 a óxido de hierro (III). La derivada mostrada refleja efectivamnetne la presencia de al menos dos procesos que ocurren a dos temperaturas diferentes: a 450°C la combustión del grafeno y, a partir de 500°C , la oxidación concurrente del óxido de hierro. A partir de la masa residual, se ha estimado que la cantidad de magnetita en el aerogel fue de 15.3% en peso.

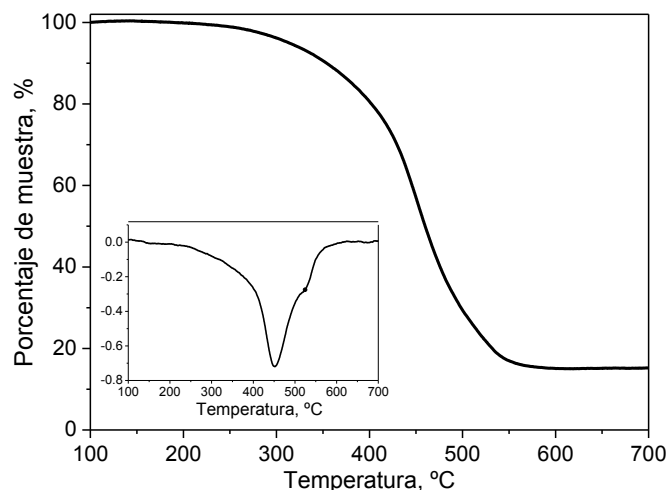


Figura 4. 24. TGA en atmósfera oxidante de la muestra GR:Mag.Inserción: Derivada de la degradación térmica en función de la temperatura.

El comportamiento superparamagnético de las nanopartículas fue confirmado por medio de la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM). La **Figura 4. 25** muestra los ciclos de histéresis para el aerogel de grafeno reducido decorado con nanopartículas magnéticas a 5 y 300K. Las curvas M-H muestra un valor muy pequeño de coercetividad y un valor despreciable de retentividad, indicando su naturaleza superparamagnética. La figura revela una saturación de magnetización de 44 y 32 emu g^{-1} a 5 y 300 K respectivamente. A 5 K se observa una remanencia de 5 emu g^{-1} y una coercetividad de 500e.

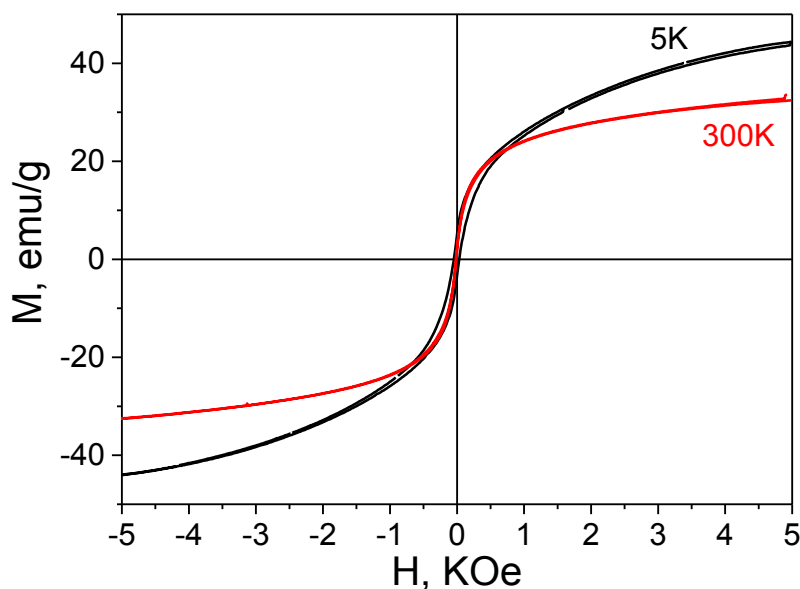


Figura 4. 25. Curvas de histéresis de la muestra GR:Mag realizadas a 5 y 300K.

El desorden de los espines de las nanopartículas producido al aumentar la temperatura causa las diferencias que se observan en la saturación de magnetización. El grafeno no es magnético, por ello, toda la magnetización que se aprecia en la muestra GR:Mag es debido a la presencia de las nanopartículas magnéticas en el aerogel. La saturación de magnetización a 300K presenta un valor menor que la magnetita pura sintetizada por un método similar.^[50] Esta disminución puede ser atribuida a la presencia de las láminas de grafeno y al pequeño tamaño de las nanopartículas, debido a que la magnetización disminuye con el tamaño de las partículas.^[52] El valor de la magnetización de saturación podría revelar que, en realidad se trata de maghemita, que posee menor comportamiento magnético que la magnetita, sin embargo, existe la posibilidad de que ambas coexistan dentro del aerogel debido a que la oxidación de la magnetita produce maghemita. El bajo valor de la magnetización de saturación también puede ser atribuido al hecho de que puede que algunas de las partículas se hayan oxidado a maghemita, pero como se verá en el capítulo siguiente, es posible demostrar la presencia de magnetita dentro del aerogel. El diámetro magnético y la desviación estándar fueron estimadas usando las curvas de magnetización y la **Ecuación 4. 4** y **Ecuación 4. 5**:

$$D_M = \left[\frac{18kT}{M'_S \pi} \cdot \left(\frac{\bar{x}_i}{3} \cdot \frac{1}{H_o} \right)^{1/2} \right]^{1/3}, \text{ donde } \bar{x}_i = \frac{x_i}{M_o} \quad (\text{Ecuación 4. 4})$$

$$\sigma = \frac{1}{3} \left[\ln \left(\frac{3x_i H_o}{M_o} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Ecuación 4. 5})$$

donde M'_S es la magnetización de saturación de la magnetita pura (77emu/g), x_i es la susceptibilidad inicial, M_o y H_o resultan de la extrapolación de la parte lineal de la curva M frente a $1/H$ en el dominio de saturación.

Usando estas expresiones, el tamaño magnético fue de 5.0 ± 0.4 nm y 4.4 ± 0.8 nm a 300 y 5K respectivamente.

Los resultados de los tamaños de nanopartículas calculados por diferentes métodos se resumen en la **Tabla 4. 8**. Comparando los tamaños de nanopartículas se pueden apreciar que apenas existen diferencias entre los mismos, por lo que se puede afirmar que efectivamente las láminas de grafeno del aerogel se decoran homogéneamente con nanopartículas magnéticas las cuales poseen unos diámetros bien definidos y similares entre sí.

Tabla 4.8. Diámetro de nanopartícula calculado por diferentes técnicas.

Técnica empleada	Diámetro de nanopartícula
TEM	4.7
DRX	4.6
VSM (300K)	5.0
VSM (5K)	4.4

4.5. T_g en los materiales compuestos aerogel/resina epoxi

Los aerogeles se infiltraron con resinas epoxi para conseguir materiales con mayor consistencia mecánica. El procedimiento empleado se describe en la **sección 2. 2. 5**. Por calorimetría diferencial de barrido se determinaron las temperaturas de transición vítrea (T_g) para cada una de las muestras así como el correspondiente valor de la matriz (HDGEBA:MXDA). Como se puede comprobar en la **Tabla 4. 9**, apenas hay variaciones de la T_g en cada una de las muestras, lo que indica que las propiedades térmicas de la matriz no se ven afectadas por su confinamiento en poros de tamaño micrométrico.

Tabla 4. 9. Valor de la T_g para los materiales compuestos GR:Qitosano

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura de transición vítrea, °C</i>
<i>HDGEBA:MXDA</i>	77.6
<i>MWCNT:Qitosano</i>	
<i>Congelación lenta</i>	
3%	75.2
4%	75.3
6%	77.7
7%	78.2
<i>Congelación rápida</i>	
3%	74.7
4%	75.3
6%	76.8
7%	77.6
<i>Aerogeles de grafeno</i>	
GR	77.8
GR:MWCNT10	77.1
GR:MWCNT20	77.3
GR:MWCNT40	77.6
GR:400	76.4
GR:600	77.1
GR:1000	78.0
<i>Incorporación de NPs</i>	
GR:Mag	77.0

Bibliografía

- [1] H. Giesche, *Part. Syst. Charact.* **2006**, *23*, 9–19.
- [2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [3] L. Qiu, X. Yang, X. Gou, W. Yang, Z. F. Ma, G. G. Wallace, D. Li, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 10653–10658.
- [4] F. Kim, L. J. Cote, J. Huang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1954–8.
- [5] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876–10877.
- [6] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4632.
- [7] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856–5857.
- [8] L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, et al., *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1408.
- [9] K. Sheng, Y. Xu, C. Li, G. Shi, *New Carbon Mater.* **2011**, *26*, 9–15.
- [10] H. Gao, H. Duan, *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 404–419.
- [11] R. Zhang, Y. Cao, P. Li, X. Zang, P. Sun, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, F. Kang, et al., *Nano Res.* **2014**, *7*, 1477–1487.
- [12] V. Mani, B. Devadas, S.-M. Chen, *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *41*, 309–315.
- [13] S. H. Lee, D. H. Lee, W. J. Lee, S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1338–1354.
- [14] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R. O. Raji, C. Kittrell, et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1225.
- [15] V. Mani, S. M. Chen, B. S. Lou, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 11641–11660.
- [16] Y. Li, J. Chen, L. Huang, C. Li, J.-D. Hong, G. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4789–93.
- [17] C.-M. Chen, in *Surf. Chem. Macrosc. Assem. Graphene Appl. Energy Storage*,

- Springer, **2016**, pp. 51–72.
- [18] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, F. del Monte, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 794–830.
- [19] P. Guo, H. Song, X. Chen, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4867.
- [20] Y. Wu, N. Yi, L. Huang, T. Zhang, S. Fang, H. Chang, N. Li, J. Oh, J. A. Lee, M. Kozlov, et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6141.
- [21] L. Shahriary, A. a. Athawale, *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* **2014**, *2*, 58–63.
- [22] K. Hu, X. Xie, T. Szkopek, M. Cerruti, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1756–1768.
- [23] H. Sun, Z. Xu, C. Gao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2554–60.
- [24] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [25] C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 2994–2996.
- [26] C. Li, G. Shi, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5549–63.
- [27] J. Zhao, W. Ren, H.-M. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20197.
- [28] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2219–2223.
- [29] L. Ai, J. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2012**, *192*, 156–163.
- [30] H. Hu, Z. Zhao, W. Wan, Y. Gogotsi, J. Qiu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2219–23.
- [31] C. Nethravathi, M. Rajamathi, *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 1994–1998.
- [32] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, K. P. Loh, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2950–2956.
- [33] T. Sun, S. Fabris, S. Baroni, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4730–4737.
- [34] R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, a Baraldi, S. Lizzit, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17315–17321.
- [35] S. H. Huh, in *Phys. Appl. Graphene-Experiments* (Ed.: S. Mikhailov), InTech, **2011**.

- [36] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y. J. Chabal, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 840–845.
- [37] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Carfunkel, M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2577–2583.
- [38] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y. J. Chabal, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 840–845.
- [39] K. Yin, H. Li, Y. Xia, H. Bi, J. Sun, Z. Liu, L. Sun, *Nano-Micro Lett* **2011**, *3*, 51–55.
- [40] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1686–1695.
- [41] H. Fujimoto, *Carbon N. Y.* **2003**, *41*, 1585–1592.
- [42] M. J. Mcallister, J. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. a Abdala, J. Liu, O. M. Herrera-alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud, et al., *Society* **2007**, *19*, 4396–4404.
- [43] P. Gosselin, A. Bérard, H. Mohrbach, S. Ghosh, *Eur. Phys. J. C* **2009**, *59*, 883–889.
- [44] H. He, F. Luo, N. Qian, N. Wang, *J. Appl. Phys.* **2015**, *117*, 85502.
- [45] S. K. Saha, R. C. Chandrakanth, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, 1–6.
- [46] X. Zheng, J. Feng, Y. Zong, H. Miao, X. Hu, J. Bai, X. Li, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4452–4463.
- [47] M. Crespo, N. Mendez, M. Gonzalez, J. Baselga, J. Pozuelo, *Carbon N. Y.* **2014**, *74*, 63–72.
- [48] H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, S. Yanagida, *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 66–70.
- [49] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang, T. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5538.

- [50] H. Hu, H. Yang, P. Huang, D. Cui, Y. Peng, J. Zhang, F. Lu, J. Lian, D. Shi, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, 46, 3866–8.
- [51] H.-P. Cong, J.-J. He, Y. Lu, S.-H. Yu, *Small* **2010**, 6, 169–173.
- [52] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim, *ACS Nano* **2010**, 4, 3979–3986.
- [53] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, N. Li, H. Ma, M. Ye, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 1498–1503.
- [54] J. Liang, Y. Xu, D. Sui, L. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17465–17471.
- [55] H. Sun, L. Cao, L. Lu, *Nano Res.* **2011**, 4, 550–562.
- [56] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, 2, 98.

Capítulo 5

Caracterización electromagnética

Capítulo 5. Caracterización electromagnética

Debido a que todos los sistemas se prepararon para la misma aplicación final, en este capítulo se detalla el análisis realizado a los materiales para ser usados como apantallantes electromagnéticos. El capítulo se divide en cuatro subapartados en los cuales se estudia de forma independiente cada material preparado:

- Sistemas MWCNT:*Quitosano* con diferente porosidad.
- Sistemas *GR:MWCNT* preparados por tratamiento hidrotérmico.
- Aerogeles de grafeno reducido: efecto del tratamiento térmico (*GR:TT*).
- Aerogeles de grafeno reducido decorados con nanopartículas magnéticas (*GR:Mag*).

5.1. Sistemas *MWCNT:Quitosano* con diferente porosidad

5.1.1. Caracterización eléctrica de los sistemas MWCNT:Quitosano: Conductividad DC, espesor de piel y permitividad dieléctrica

La **Tabla 5. 1** muestra los valores de conductividad eléctrica DC de los composites formados por MWCNT:quitosano. Los altos valores de conductividad incluso a bajas concentraciones de MWCNT, indican que nos encontramos por encima del límite de percolación.^[1] Esto es debido a que durante el proceso de congelación, la formación de los cristales de hielo conlleva la compresión de los MWCNT para formar las paredes de los poros, por lo que se forma una red ininterrumpida de los mismos a lo largo de todo el material.^[2]

Tabla 5. 1. Valores de conductividad DC de los materiales MWCNT:quitosano.

Contenido en MWCNT, %	σ , S/m	
	Congelación lenta	Congelación rápida
3	10.3	12.0
4	12.3	14.4
6	13.6	16.6
7	14.1	16.6

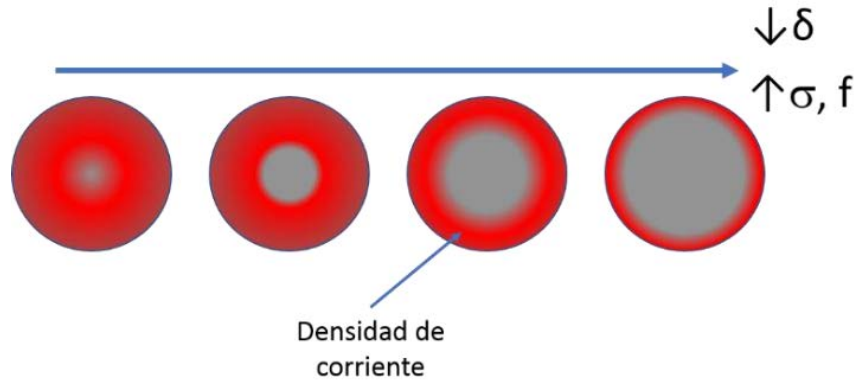


Figura 5. 1. Variación del espesor de piel con la frecuencia y la conductividad del material.

Sin embargo, como se puede observar, los composites preparados por congelación rápida poseen una mayor conductividad. Esto puede ser explicado debido a que los poros pequeños poseen mayor área superficial como se ha visto en la **Tabla 4. 1**, lo que mejora los trayectos de percolación, y, con ello, la conductividad.

Cuando corrientes alternas circulan por conductores, las corrientes tienden a circular por la superficie de los mismos, incrementándose esta tendencia al aumentar la frecuencia y la conductividad del material. Este efecto es el llamado efecto piel. En corriente continua, la densidad de corriente es similar en todo el conductor, pero en corriente alterna se observa que hay una mayor densidad de corriente en la superficie que en el centro (**Figura 5. 1**). Este efecto hace que la resistencia de corriente alterna sea mayor que la resistencia de corriente continua.^[3,4]

La **Figura 5. 2** muestra el espesor de piel en función de la frecuencia calculado para todas las muestras MWCNT:Quitosano mediante la siguiente ecuación:

$$\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-1/2} \quad \text{(Ecuación 5. 1)}$$

donde δ tiene dimensiones de longitud y es inversamente proporcional a la frecuencia (f), a la permeabilidad (μ) y a la conductividad (σ). En la figura se puede observar como el valor del espesor de piel disminuye al aumentar la frecuencia y, como las variaciones en conductividad no son muy altas para estos sistemas, todos poseen un valor de espesor de piel similar.

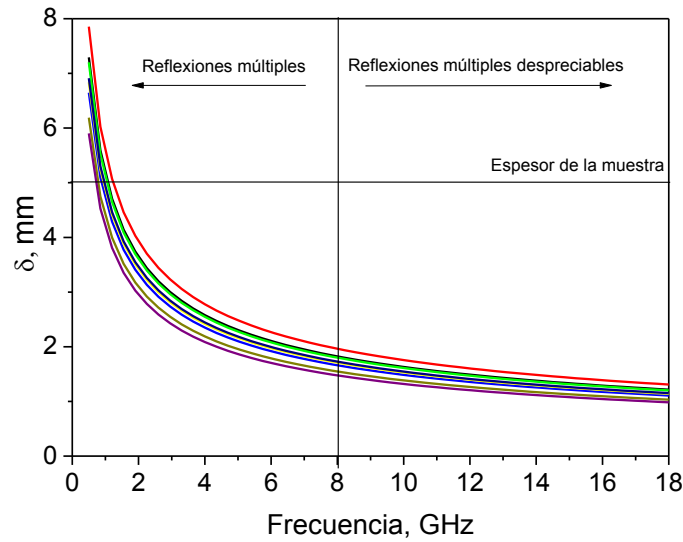


Figura 5. 2. Espesor de piel en función de la frecuencia para todas las muestras MWCNT:Quitosano.

El valor de la piel indica el espesor en el cual el campo incidente se atenúa por factor $1/e$ su valor inicial. Como se ha comentado anteriormente las reflexiones múltiples pueden ser despreciadas cuando el espesor de la muestra es mayor que el espesor de piel según la teoría de SchelKunoff.^[5,6] En estas condiciones, la radiación absorbida es tan grande que no existe la posibilidad de que se formen interferencias constructivas y/o destructivas entre las ondas provenientes de las reflexiones múltiples. De esta forma, quedan únicamente dos mecanismos posibles de apantallamiento electromagnético: reflexión y absorción. Se ha estimado que, para muestras con un espesor superior a dos veces su espesor de piel, las reflexiones múltiples son imperceptibles. Es por ello, que para estas muestras que cuentan con un espesor de 5mm, se podrá omitir el efecto de las reflexiones múltiples a partir de 8GHz como se muestra en la **Figura 5. 2**.

La **Figura 5. 3** muestra la permitividad compleja relativa de los composites. La parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') representan respectivamente la carga y las pérdidas de la energía electromagnética, y sus valores pueden ser interpretados como las interacciones dieléctricas entre la onda electromagnética y el material apantallante. Como se observa, tanto la parte real como imaginaria de la permitividad aumenta a medida que aumenta el porcentaje de MWCNT. Estos resultados son razonables debido a que cuanto mayor es el porcentaje de MWCNT, mayores son tanto la polarización dipolar como la conductividad, como se ha discutido anteriormente y de acuerdo con la ecuación: ($\epsilon'' = \sigma/2\pi f$). Cabe

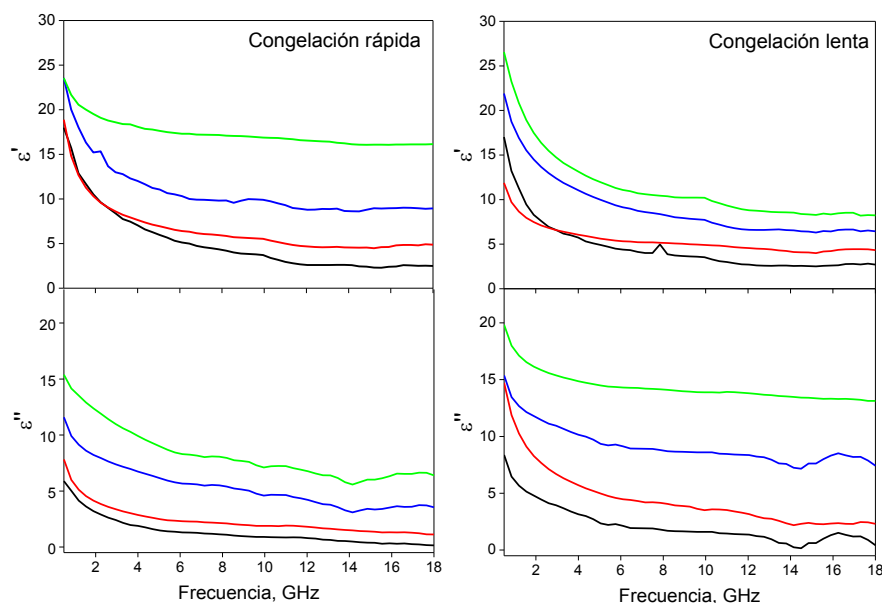


Figura 5. 3. Parte real (ϵ') y compleja (ϵ'') de la permitividad para todas las muestras preparadas con diferentes porcentajes de MWCNT: 3% (negro), 4% (rojo), 6% (azul) y 7% (verde).

destacar que para conseguir altos valores de polarización en otros trabajos se ha necesitado que los composites tengan altos contenidos de MWCNT ($\sim 15\text{--}20\%$ en peso)^[7–10] porque se necesita que en este tipo de sistemas exista un alto número de interfases que contribuyan a la polarización.^[11] El proceso de liofilización llevado a cabo en las muestras hace que los MWCNT se concentren en las paredes del aerogel y que la concentración de los mismos sea mucho mayor que en una dispersión homogénea. Esto aumenta la conectividad entre los MWCNT y hace que, a menores concentraciones de material conductor, se consigan valores de polarización similares a los que se obtienen a concentraciones mayores.^[12]

La tangente de pérdidas dieléctricas ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) se presenta en la **Figura 5. 4** y proporciona información de la potencia perdida en un material vs. la potencia almacenada por lo que, valores más altos de esta $\tan \delta$ indican que el material posee mayor capacidad de atenuar la radiación electromagnética.^[13] Como se puede observar, el valor de la tangente de pérdidas dieléctricas es similar para todas muestras preparadas mediante congelación rápida; por el contrario, para las muestras preparadas por congelación lenta se ve como el valor de la tangente de pérdidas es mayor cuanto mayor es la concentración de MWCNT. Esto es debido a que las muestras congeladas con nitrógeno líquido presentan menor porosidad (20-40%) que las congeladas mediante

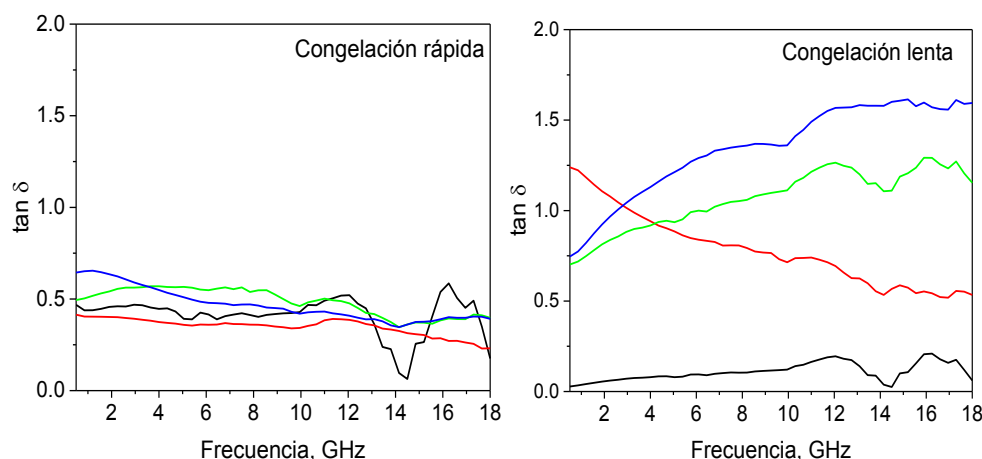


Figura 5. 4. Tangente de pérdidas para las muestras MWCNT:quitosano para congelación rápida (izquierda) y lenta (derecha) con diferentes porcentajes de MWCNTs: 3% (negro), 4% (rojo), 6% (verde) y 7% (azul).

congelación lenta (58- 63%). Esto hace que las pérdidas dipolares sean mayores en las muestras con mayor porosidad.

De acuerdo con la teoría del medio efectivo,^[14] a la permitividad total de un material compuesto contribuye tanto la permitividad del material como la de la matriz que se presenta en la **Figura 5. 5**. Los aerogeles presentan altas fracciones en volumen infiltrados con epoxi lo que hace que su permitividad efectiva (ϵ_{eff}) esté limitada debido a la baja constante dieléctrica de la resina epoxi. Es por ello que los valores de permitividad de los composites estudiados deben tener menos permitividad de lo que tendrían sus análogos no-porosos. De acuerdo con Hrubesh y col.^[15] estas estructuras pueden exhibir bajas propiedades dieléctricas, más similares a las propiedades de la resina epoxi que a las del material conductor y dependerán fuertemente de la fracción en volumen de la fase conductora.

Se ha corroborado que, aunque existen múltiples factores que pueden alterar la permitividad efectiva de los materiales compuestos, la permitividad efectiva de los aerogeles, con casi todas las combinaciones de fases, geometrías y distribuciones posibles, están circunscritas entre los límites de Wiener y dependen de la fracción volumétrica (Φ) y de la permitividad compleja (ϵ) de cada fase en el compuesto:^[16]

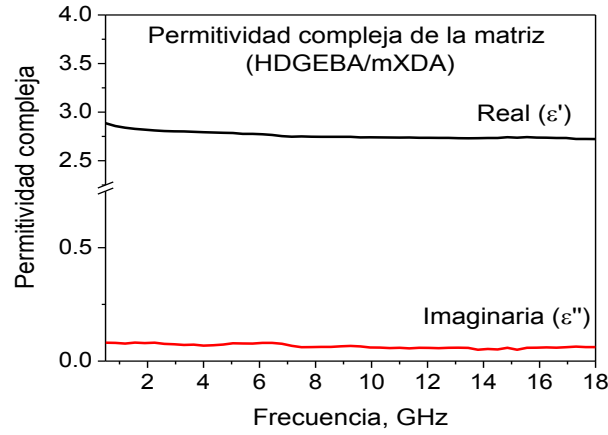


Figura 5. 5. Permitividad compleja de la matriz. Resina epoxi (HDGEBA).
Endurecedor (mXDA).

$$\epsilon_{eff,max} = \Phi_1\epsilon_1 + \Phi_2\epsilon_2 \quad \text{(Ecuación 5. 2)}$$

$$\epsilon_{eff,min} = \left(\frac{\Phi_1}{\epsilon_1} + \frac{\Phi_2}{\epsilon_2} \right)^{-1} \quad \text{(Ecuación 5. 3)}$$

Para materiales que contienen altas fracciones en volumen de componentes con baja permitividad (epoxi), como ocurre en estos materiales, el valor de la permitividad efectiva debe estar más cercano al límite inferior (**Ecuación 5. 3**), pero teniendo en cuenta obviamente la permitividad intrínseca de la pared conductora. Debido a que durante la preparación de los aerogeles, la fase conductora es obligada a ocupar pequeños volúmenes, el volumen total ocupado por la resina será mucho mayor que el volumen ocupado por el aerogel, lo que hará que la constante dieléctrica del material compuesto esté limitada por la baja constante dieléctrica de la resina epoxi.^[17] Esto limita los procesos de polarización en los materiales compuestos y provoca que se obtengan bajos valores de la constante dieléctrica y unas altas pérdidas dieléctricas.^[16,18]

En la **Figura 5. 6** se presentan los valores de permitividad efectiva en función de la frecuencia para todos los sistemas MWCNT:Quitano. Como se puede observar, los valores de permitividad efectiva son mayores para muestras congeladas rápidamente que para las congeladas lentamente para un mismo porcentaje de MWCNT. Esto es debido a que la porosidad es mayor en las muestras lentamente como se ha discutido en la **sección 4.1**; por ello las permitividades efectivas de las mismas son menores que las muestras con menor porosidad a la misma concentración de MWCNTs.

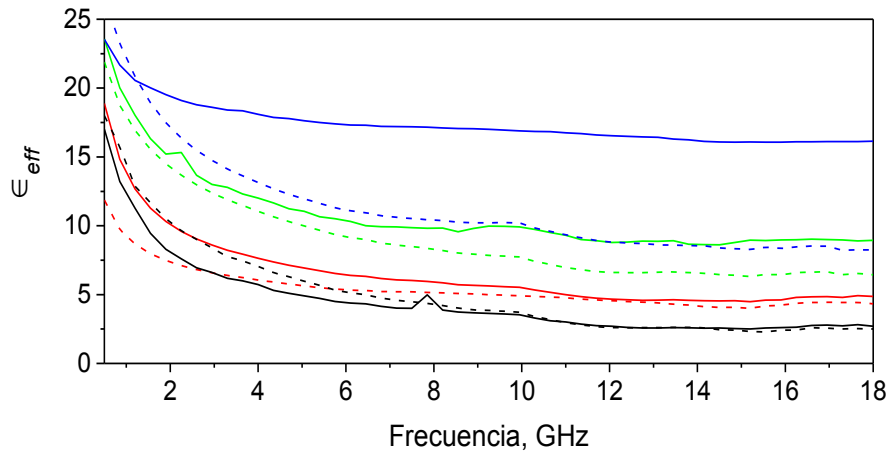


Figura 5. 6. Permitividad efectiva para los sistemas MWCNT:Quitosano en el intervalo de frecuencias 0.5-18 GHz. Porcentajes de MWCNT: 3% (negro), 4% (rojo), 6% (verde) y 7% (azul). Congelación lenta (línea sólida), congelación lenta (línea de puntos).

5.1.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de potencias

Para evaluar si un material apantallante puede ser considerado un absorbente de la radiación electromagnética es necesario evaluar los valores absolutos de potencias reflejada, absorbida y transmitida (P_R , P_A y P_T). Si un material refleja la mayor parte de la radiación incidente en el primer plano de incidencia no puede ser considerado absorbente, aunque tenga un valor alto de eficiencia de apantallamiento electromagnético debido a la absorción, SEA . El análisis de potencias es necesario ya que la eficiencia de apantallamiento debida a la absorción es igual a: $SEA = 10 \log ((P_I - P_R)/P_T)$ y, por lo tanto, expresa la atenuación relativa de la potencia electromagnética que no se ha reflejado anteriormente en el primer plano de incidencia del material.^[19,20]

Los valores de potencia son valores absolutos y están directamente relacionados con la potencia de salida en el equipo de medida (parámetros de scattering) tal y como se ha descrito en el Capítulo 2. La **Figura 5. 7** muestra las potencias absorbidas, reflejadas y transmitidas de los composites. En todos los casos se observa que la potencia transmitida es muy baja, sin sobrepasar en ningún caso el 10% de la potencia incidente. Además, en todos los casos, la potencia absorbida es mayor que la potencia reflejada, lo que nos permite señalar que los materiales preparados pueden ser considerados absorbentes de la radiación electromagnética.

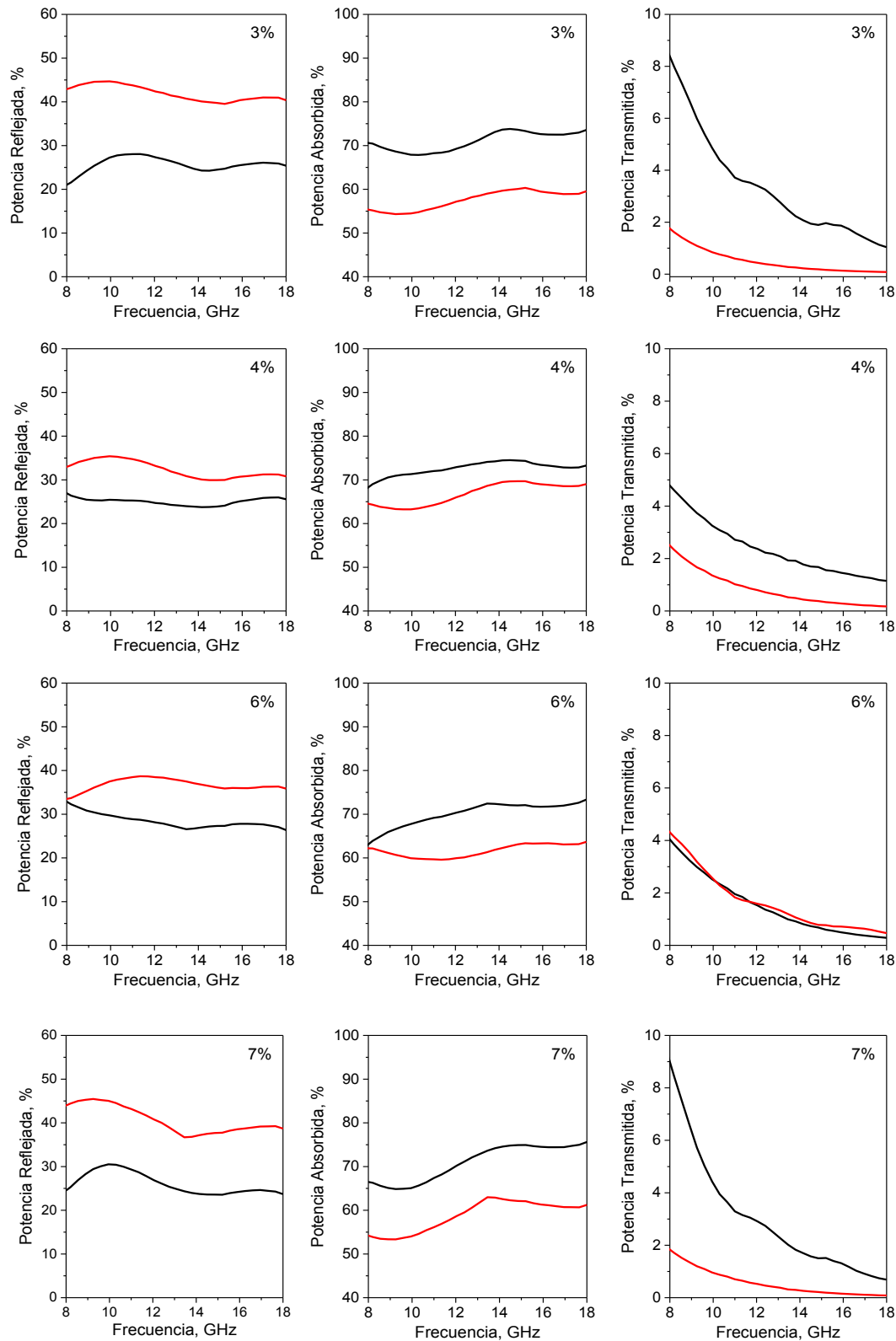


Figura 5. 7. Análisis de las potencias reflejada, absorbida y transmitida para todas las muestras preparadas. Comparación entre muestras con mismo porcentaje de MWCNTs con diferente método de preparación: Congelación lenta (negro) y Congelación rápida (rojo). Espesor de las muestras: 5 mm.

Si se compara la potencia reflejada en los sistemas con diferente método de congelación se puede observar que los sistemas preparados por congelación rápida poseen mayor reflexión. Este comportamiento puede ser atribuido al efecto que producen el tamaño de poro y la porosidad, que cómo se ha visto en los resultados de porosimetría de mercurio (**Tabla 4. 1**), son mayores en los sistemas congelados lentamente. Zhao & col.^[21] han estudiado el comportamiento apantallante de composites de fibra de carbono/epoxi variando el espesor de las fibras y el tamaño de la malla. Los autores observaron que cuando la relación tamaño de la malla/espesor de la fibra aumenta, la reflexión de la radiación electromagnética disminuye. Esta observación corrobora nuestros resultados: un aumento en la relación tamaño de poro/tamaño de la pared conductora provoca una menor diferencia de impedancias entre el aire y el material apantallante.

En términos cualitativos, una medida de este parámetro es dado por la porosidad de la muestra. De esta forma, las muestras con mayor tamaño de poro presentan una menor diferencia de impedancias y una mayor potencia de la radiación incidente es capaz de penetrar dentro del material para ser absorbida.

El análisis de potencias en un intervalo más amplio de frecuencias (0.5-18 GHz) se presenta en la **Figura 5. 8**, donde se exponen únicamente los resultados de las muestras

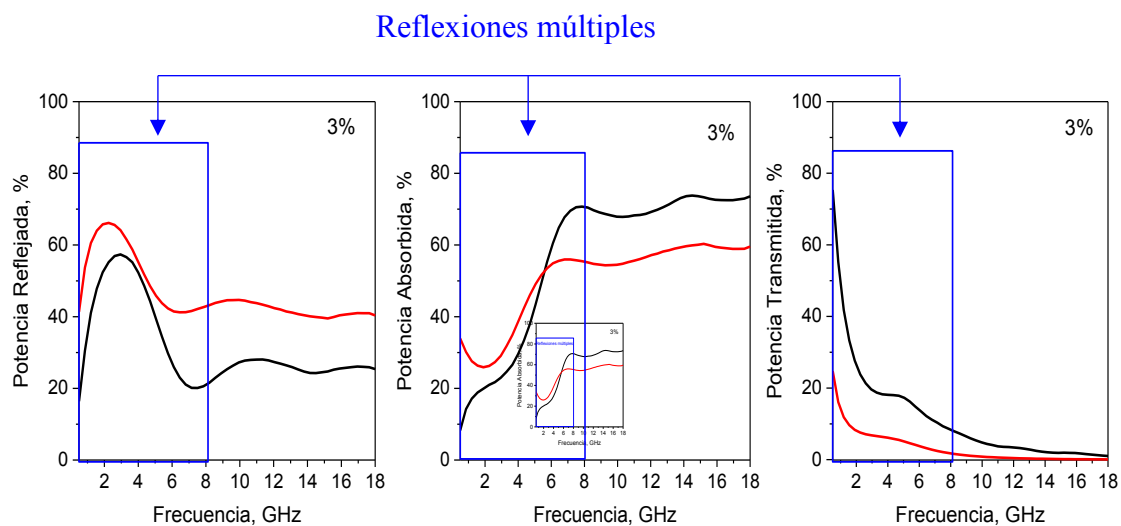


Figura 5. 8. Comparación de las potencias reflejada, absorbida y transmitida para las muestras con un porcentaje de 3% de MWCNT preparadas por congelación rápida (rojo) y lenta (negro) en el intervalo de frecuencias de 0.5-18 GHz.

con un 3% de MWCNT a modo de ejemplo, ya que el resto de materiales a otros porcentajes presentan el mismo comportamiento. En la figura se aprecia claramente que a bajas frecuencias aparecen artefactos debidos a las reflexiones múltiples.^[22] Es por ello que, como se ha calculado anteriormente, las medidas se realizan a partir de 8GHz, frecuencia a la cual, las reflexiones múltiples pueden considerarse despreciables. A partir de esta frecuencia los únicos mecanismos posibles de apantallamiento electromagnético serán la reflexión y la absorción, lo que permitirá un estudio más exacto sobre el mecanismo de disipación de la radiación electromagnética en estos materiales.

5.1.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnético

El mecanismo de apantallamiento electromagnético se puede evaluar mediante el análisis de la eficiencia de apantallamiento. Como se ha comentado en el **capítulo 2**, la función del quitosano en la preparación de estos aerogeles es estructural, ya que actúa entre los

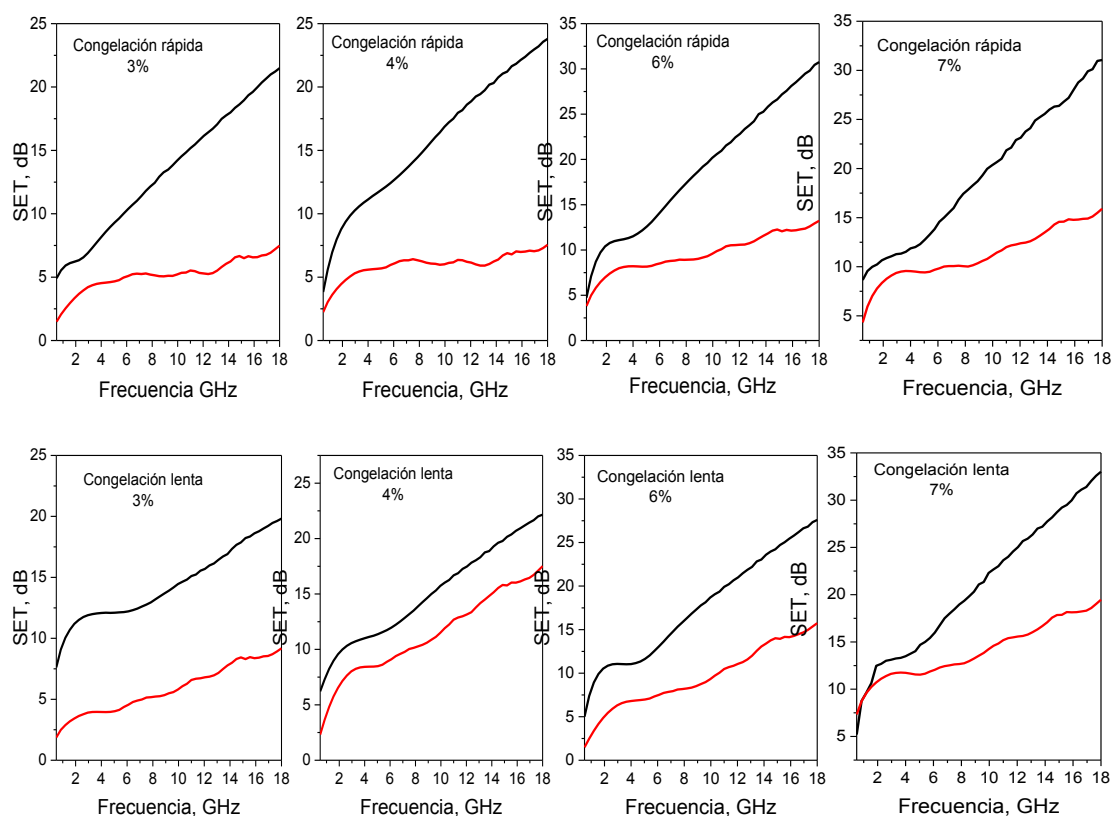


Figura 5. 9. Efecto del entrecruzante en la eficiencia de apantallamiento electromagnético total en el intervalo de frecuencias 0.5-18 GHz para todas las muestras. Muestras entrecruzadas (negro), sin entrecruzar (rojo). Espesor de las muestras: 5 mm.

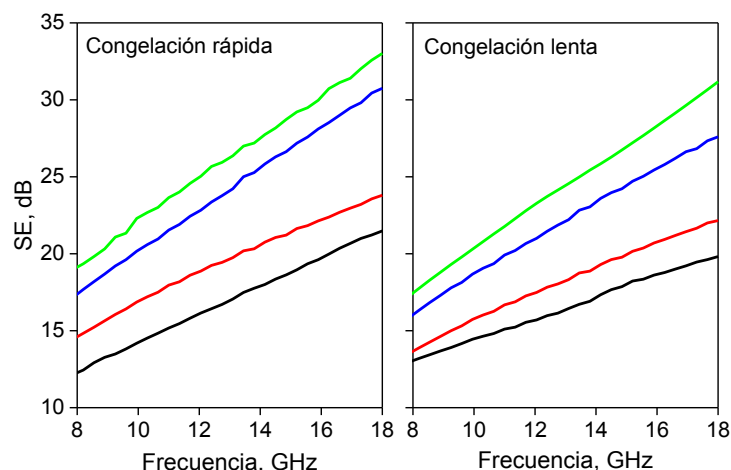


Figura 5. 10. Eficiencia de apantallamiento electromagnético (SE_T) de las muestras con diferentes porcentajes de MWCNT: 3% (negro), 4% (rojo), 6% (verde), 7% (azul).

Espesor de las muestras: 5 mm.

MWCNT como aglutinante y permite la formación del aerogel. Sin embargo, es un dieléctrico que puede disminuir los valores de la conductividad y, por ende, la eficiencia en apantallamiento electromagnético de estos materiales. El entrecruzamiento con glutaraldehído se presenta en la **Figura 5. 9**, se muestra el valor total de apantallamiento para todas las muestras preparadas con y sin entrecruzante. Como se puede comprobar, el efecto del entrecruzante es claro, ya que los valores totales de eficiencia de apantallamiento electromagnético aumentan en las muestras tratadas con el entrecruzante. Con estos resultados se confirma que el entrecruzamiento con vapores de glutaraldehído es un método efectivo para mejorar la eficiencia de apantallamiento electromagnéticos de estos aerogeles.

En la **Figura 5. 10** se presenta la eficiencia total de apantallamiento electromagnético en el intervalo de frecuencias 8-18 GHz para todas las muestras MWCNT:Quitosano. Se puede observar que la eficiencia total de apantallamiento electromagnético aumenta con la cantidad de MWCNT debido principalmente al aumento de la conductividad.

Cabe destacar, en todos los casos, el aumento de SET con la frecuencia. Esto puede explicarse si se consideran los MWCNT como un conjunto aleatorio de conductores interconectados con uniones interfaciales dieléctricas. Estas interfases generan condensadores que limitan la corriente a fluir sólo a través de rutas resistivas. Como la

reactancia capacitiva es inversamente proporcional a la frecuencia ($\chi_c = 1/\omega C$), cuando la frecuencia aumenta, la impedancia asociada con el elemento capacitivo disminuye; por lo que el material ofrece menos resistencia a la transmisión de carga eléctrica. Por esta razón el apantallamiento electromagnético aumenta con la frecuencia.

La **Figura 5. 11** muestra la eficiencia de apantallamiento debida a la absorción, reflexión y transmisión para todos los sistemas MWCNT:Quitosano. En todos los casos, la eficiencia debida a la reflexión es menor que la de absorción, lo cual puede ser atribuido a la alta porosidad de los aerogeles.

Los poros infiltrados con resina epoxi hace que el material posea impedancias similares a las del medio de propagación permitiendo la penetración de la onda incidente en el compuesto para su disipación. En consecuencia, la absorción es el principal mecanismo de disipación de la energía y aumenta con la frecuencia al igual que el valor de eficiencia de apantallamiento total.

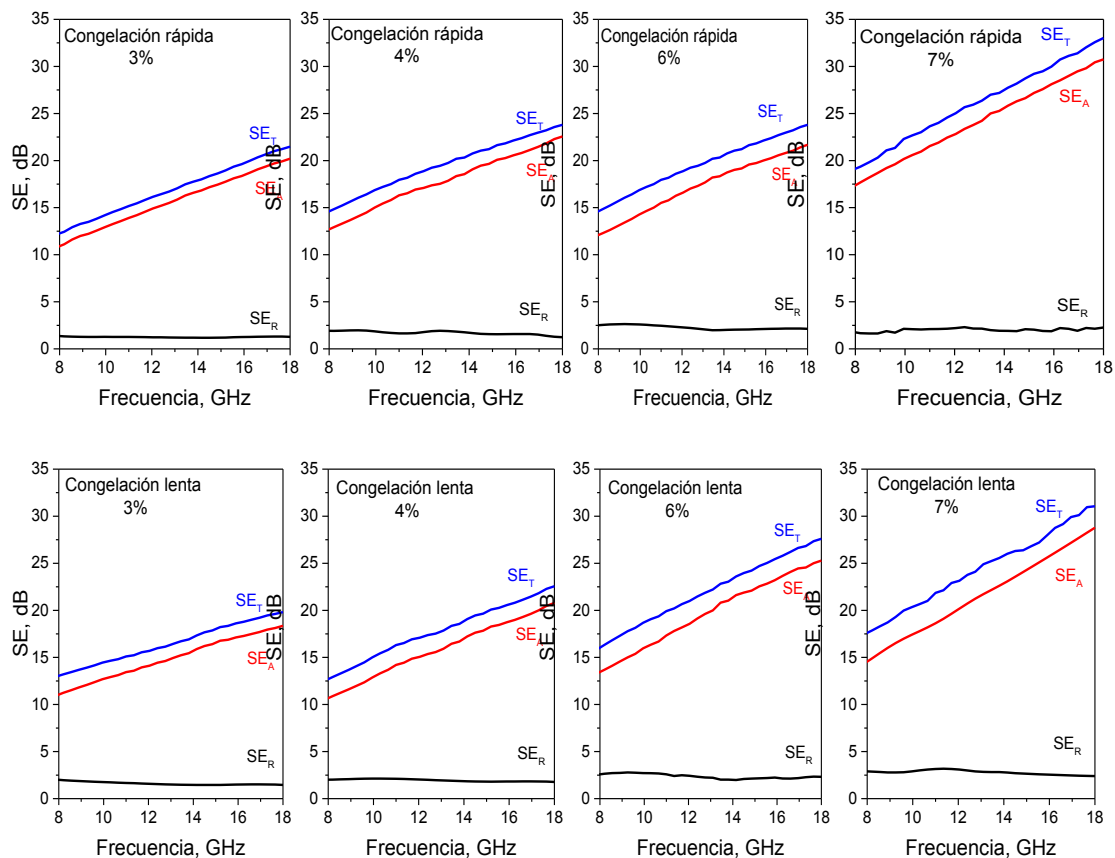


Figura 5. 11. Eficiencia de apantallamiento electromagnético con diferentes porcentajes de MWCNT y diferente método de congelación. SER (negro), SE_A (rojo) y SE_T (azul).

Espesor de las muestras: 5mm.

La eficiencia de apantallamiento electromagnético debido a la absorción es proporcional al espesor del material debido a que este valor es proporcional a la relación d/δ .^[6] La **Figura 5. 12** muestra un estudio comparativo de SE_A para la muestra con 3% de MWCNT para tres diferentes espesores: 2, 5 y 8 mm. Como era de esperar, la eficiencia de absorción es proporcional al espesor de la muestra y de la frecuencia.

Este comportamiento de SE_A se cumple en todas las muestras a una frecuencia de 15.9 GHz como se puede ver en la **Tabla 5. 2**. Sin embargo, si se compara el valor de SE_R para diferentes espesores se puede ver como el valor de SE_R es mayor cuanto menor es el espesor de la muestra. Esto es debido a que a pequeños espesores se cumple que el tamaño de la muestra no es mayor que dos veces el espesor de piel, por lo que las reflexiones múltiples que se dan en los diferentes planos de incidencia de la muestra aumentarán el valor de SE_R total. Además, esta aportación de las reflexiones múltiples será mayor cuanto menor sea el espesor de la muestra de forma que se obtiene que: $SE_R(2\text{mm}) > SE_R(5\text{mm}) > SE_R(8\text{mm})$. Además, el valor de SE_R es mayor cuanto mayor es la conductividad de la muestra, esto es, cuánto mayor es el porcentaje de MWCNT y para la serie de sistemas congelados rápidamente.

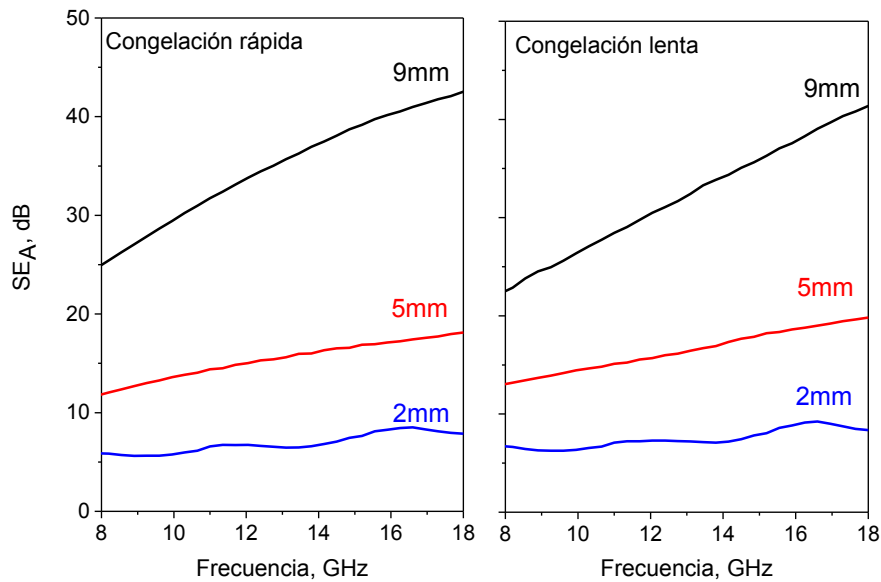


Figura 5. 12. Eficiencia de apantallamiento electromagnético debido a la absorción (SE_A) aerogeles con un porcentaje del 3% de MWCNT para tres espesores de muestra diferentes en el rango de frecuencias de 8-18 GHz. Espesor de las muestras: 2mm (azul), 5mm (rojo) y 9mm (negro).

Estos resultados nos permiten estimar el espesor necesario de un revestimiento realizado por estos métodos para lograr un blindaje electromagnético óptimo para una aplicación específica.

Tabla 5. 2. Valores de SE_R y SE_A para todas los sistemas MWCNT:Quitosano a una frecuencia de 15.9 GHz.

<i>Porcentaje, %</i>	<i>Espesor, mm</i>	<i>Congelación rápida</i>		<i>Congelación lenta</i>	
		<i>SE_R, dB</i>	<i>SE_A, dB</i>	<i>SE_R, dB</i>	<i>SE_A, dB</i>
3	2	1.7	8.3	1.7	8.8
	5	1.3	17.1	1.6	16.6
	9	1.3	40.2	1.5	37.6
4	2	1.8	10.2	1.9	8.8
	5	1.7	20.0	1.8	18.9
	9	1.7	42.6	1.8	35.9
6	2	2.2	11.0	2.0	10.6
	5	2.1	26.0	1.9	25.7
	9	2.0	56.0	1.8	50.3
7	2	2.4	16.5	2.3	13.1
	5	2.2	28.1	2.1	26.6
	9	2.2	71.1	2.1	68.5

5.2. Sistemas GR:MWCNT preparados por tratamiento hidrotérmico

5.2.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC, espesor de piel y permitividad dieléctrica

De acuerdo con el estudio de los sistemas anteriores, cuanto mayor es la relación poro/pared en un aerogel mayor es la cantidad de radiación que puede penetrar dentro del material para ser absorbida.^[23] Sin embargo, la presencia de un dieléctrico (quitosano) entre los nanotubos de carbono disminuye la conductividad del material y, por ello, su capacidad de absorción. Por esta razón, en los sistemas GR:MWCNT, el dieléctrico ha sido sustituido por grafeno, que actúa como unión entre los nanotubos de carbono y además como surfactante, lo que permite controlar el tamaño de poro y estabilizar la estructura del aerogel.^[24]

La conductividad medida en corriente continua de la muestra que solo contiene grafeno, GR, presenta un valor de 8.2 S/m. Si se tiene en cuenta que la densidad del grafeno es de 1.8 g/cm³ y se aplica una regla de fases, la fracción en volumen de grafeno es $\sim 10^{-2}$. Si se toma de nuevo un modelo del medio efectivo la conductividad teórica de las paredes de grafeno en el aerogel es de ~ 800 S/m. Este valor se encuentra dos órdenes de magnitud por debajo del valor reportado para polvos de grafito^[27], lo que confirma no se ha recuperado a organización sp² a lo largo de la lámina de grafeno después del proceso hidrotérmico. Aunque no se conoce de forma real como las láminas de grafeno se enlazan durante el tratamiento hidrotérmico^[25], es aceptado que las láminas se encuentran localizadas alrededor de las gotas de la plantilla. Al mismo tiempo, aunque el grafeno se reduce, como ya se ha comprobado, la red hexagonal perfecta no se puede recuperar completamente debido a la existencia de grupos residuales y defectos. Debido a esto, la conductividad del aerogel de GR es menor que la del grafito.^[26]

Tabla 5. 3. Conductividad DC de los materiales GR:MWCNT

<i>Muestra</i>	<i>Conductividad, σ_{DC}, S/m</i>
GR	8.2
GR:MWCNT10%	14.7
GR:MWCNT20%	33.2
GR:MWCNT40%	60.7

La **Tabla 5. 3** muestra las conductividades DC de todos los sistemas GR:MWCNT. Los resultados indican que la conductividad es mayor cuantos más MWCNT se añaden debido a la formación de caminos conductores a través de los MWCNT e interacciones π - π a través de las paredes de los poros.

El aumento de la conductividad DC a medida que aumenta la cantidad de MWCNT en la muestra corrobora la buena dispersión de los mismos a través del aerogel de grafeno. La conductividad DC está limitada por la resistencia de contacto que existe en las uniones nanotubo-nanotubo (R_{c-c}), refiriéndose a los MWCNT. Si se suponen los dos casos extremos en los que:^[28]

a) Existen x uniones individuales entre dos nanotubos aislados. En este caso la resistencia dependerá del número de uniones individuales x :

$$R = \left(\frac{1}{x}\right) \cdot R_{c-c} \quad \text{(Ecuación 5. 4)}$$

b) Existe una sola unión entre aglomerados de x MWCNT. En este caso la resistencia será igual a la resistencia de la unión:

$$R = R_{c-c} \quad \text{(Ecuación 5. 5)}$$

Por tanto, cuanto mejor dispersos estén los nanotubos, menor será la resistencia de contacto y mayor su conductividad. En los sistemas estudiados se observa un aumento de conductividad con la concentración de nanotubos, lo que indica que las dispersiones de nanotubos en el aerogel de grafeno son buenas tal y como se ha reportado.^[29]

Los valores de permitividad efectiva de los materiales preparados y de la resina epoxi se presentan en la **Figura 5. 13**. Se puede observar que tanto la parte real como la parte imaginaria de la permitividad disminuyen con la frecuencia, debido al efecto de la polarización Maxwell-Wagner. Esto ocurre en materiales heterogéneos a altas frecuencias, debido a que las cargas no tienen tiempo suficiente para orientarse en la dirección del campo y por ello la polarización es cada vez menor.^[26] Este efecto es más acusado que en los sistemas anteriores debido a que la heterogeneidad de estos sistemas es mayor por tener mayor porosidad y mayor tamaño promedio de poro. Como se puede

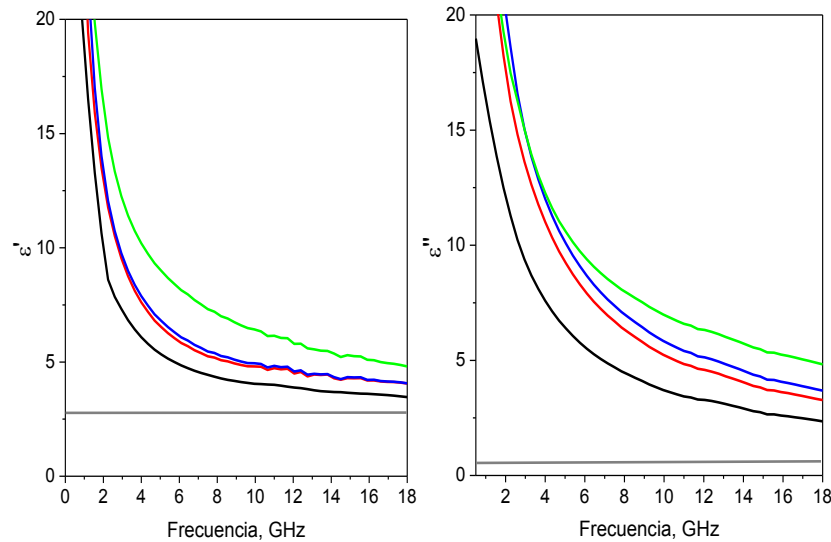


Figura 5. 13. Parte real e imaginaria de la permitividad para todas las muestras. GR (negro), GR:MWCNT10% (rojo) , GR:MWCNT20% (azul) y GR:MWCNT40% (verde). Permitividad de la resina epoxi (gris).

comprobar en la figura, la parte real e imaginaria de la permitividad aumentan a medida que aumenta la concentración de nanotubos de carbono. Estos resultados son razonables y pueden ser atribuidos al aumento de la polarización dipolar y de la conductividad a medida que aumenta la cantidad de nanotubos de carbono.^[30] En el caso de ϵ' es una consecuencia directa del aumento del número de interfases disponibles para la polarización (efecto Maxwell-Wagner-Sillars) asociado a la acumulación de las cargas en las interfases partícula conductora/polímero.^[31] En el caso de ϵ'' es debido a que al aumentar la cantidad de MWCNT en el material, disminuye la distancia media entre los MWCNT, lo que implica mayores pérdidas dieléctricas y óhmicas. Además, la tendencia de ϵ'' está en conformidad con la conductividad DC de las muestras.

De igual forma que ocurriría en los sistemas MWCNT:quitosano, en estos materiales compuestos donde la fracción en volumen de los poros (resina epoxi) es muy alta, la permitividad del compuesto debe ser menor que la debida a las paredes conductoras, aproximándose más a la permitividad de la resina epoxi.

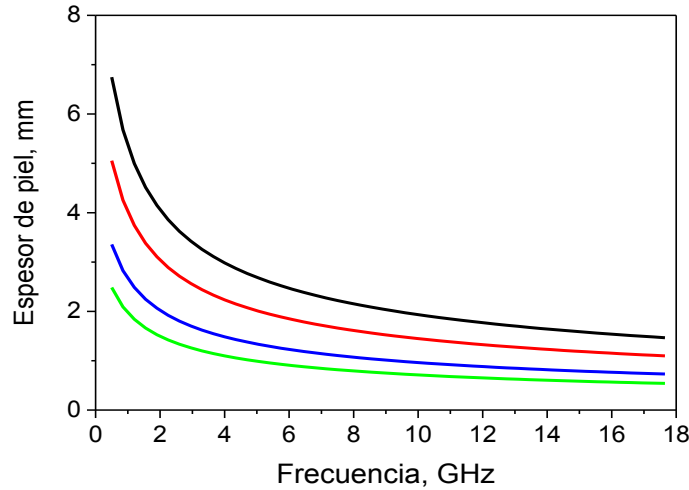


Figura 5. 14. Espesor de piel para las muestras GR (negro), GR:MWCNT10% (rojo) , GR:MWCNT20% (azul) y GR:MWCNT40% (verde). Espesor de las muestras: 9 mm.

La **Figura 5. 14** muestra el espesor de piel representado en función de la frecuencia. Las muestras medidas han tenido un espesor de 9 mm. Según la teoría de SchelKunoff,^[5,6] las reflexiones múltiples podrían ser despreciadas a partir de 2 GHz.

Sin embargo, si se representan las potencias para todo el rango de frecuencias, tal y como muestra la **Figura 5. 15**, se puede observar como por debajo de 6 GHz, las gráficas presentan artefactos debidos a las reflexiones múltiples. Es por ello, que se ha estimado que las reflexiones múltiples para estos sistemas de estudio pueden ser despreciadas a partir de 6 GHz.^[32]

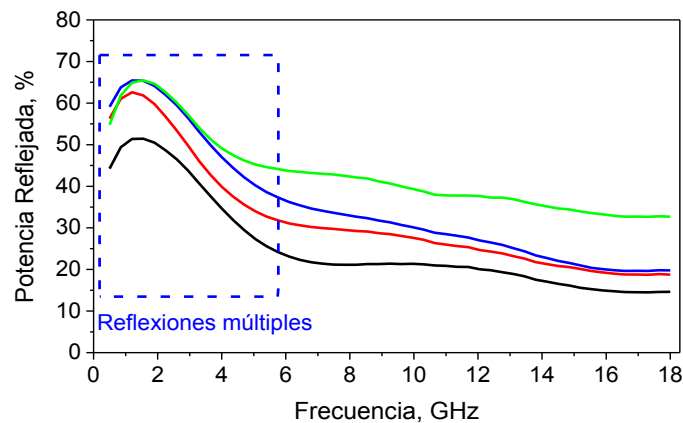


Figura 5. 15. Potencia reflejada en el rango de frecuencias 0.5-18 GHz. GR (negro), GR:MWCNT10% (rojo) , GR:MWCNT20% (azul) y GR:MWCNT40% (verde).

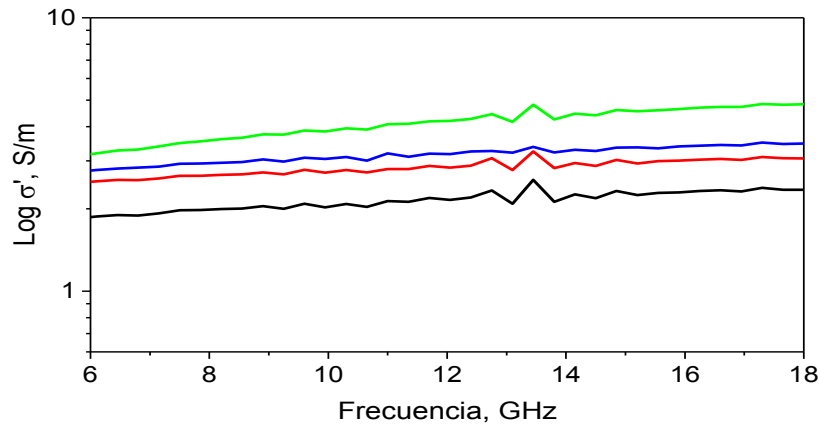


Figura 5. 16. Log de la conductividad en función de la frecuencia para las muestras GR (negro), GR:MWCNT10% (rojo) , GR:MWCNT20% (azul) y GR:MWCNT40% (verde).

Cuanto mayor el espesor de piel en un material mayores son las diferencias que se aprecian entre la resistencia en AC y la resistencia en DC. Esto es debido a que en corriente alterna, la densidad de corriente se concentra en la parte más superficial del conductor (efecto piel), por lo que mayor es la resistencia. Esto hace que la conductividad en corriente alterna calculada a partir de los valores de permitividad (**Figura 5. 16**) sea menor que la conductividad medida en corriente continua (**Tabla 5. 3**).

5.2.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de Potencias

La **Figura 5. 17** muestra las potencias reflejadas, absorbidas y transmitidas de los composites GR:MWCNT (9mm) medidos en el rango de frecuencias de 6-18 GHz. En todos los casos la potencia transmitida fue muy baja, ya que no excede en ningún caso más del 5% de la potencia incidente. Además, se puede observar que la potencia absorbida es, en todos los sistemas estudiados, mayor que la potencia reflejada, lo que indica que todos los materiales pueden ser considerados absorbentes.

En los sistemas constituidos por nanotubos con quitosano, presentados en la **sección 5. 1**, se demostró que al aumentar la relación poro/pared, se disminuye considerablemente la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra y esto conlleva, por ende, una disminución de la reflexión de la onda electromagnética^[33] permitiendo que una mayor cantidad de energía penetre dentro del material y pueda ser absorbida.^[21,23]

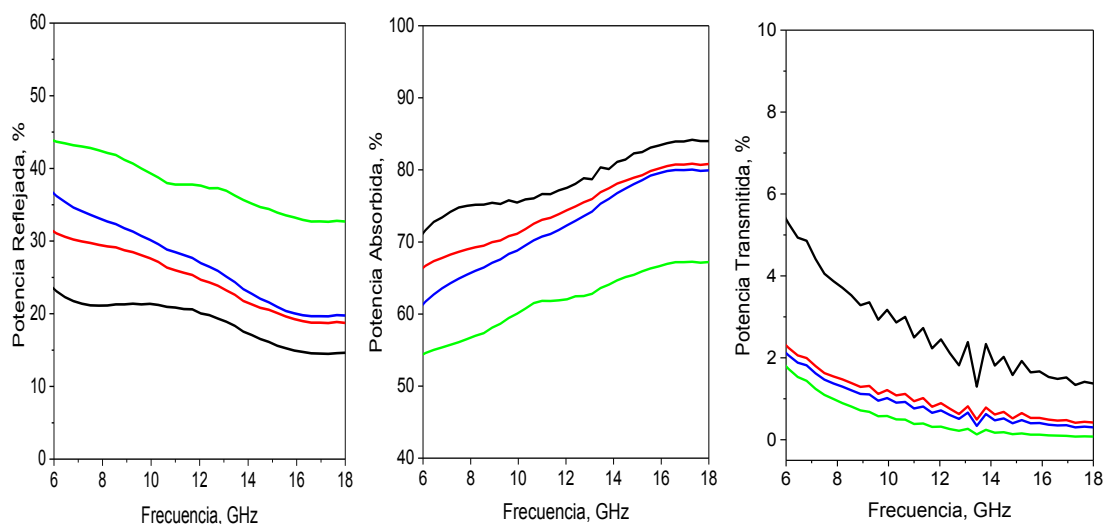


Figura 5. 17. Potencia reflejada, absorbida y transmitida en el rango de frecuencias de 6-18 GHz de todas las muestras preparadas: GR (negro), GR:MWCNT10% (rojo), GR:MWCNT20% (azul), GR:MWCNT40% (verde). Espesor de las muestras: 9 mm.

Como se puede comprobar en las figuras, un aumento de la cantidad de MWCNT en el material conlleva un aumento de la reflexión, como consecuencia directa del aumento de la conductividad.^[10,35,36] Es por ello que, al aumentar la cantidad de MWCNT, la reflexión aumenta y la absorción de los materiales disminuye.

5.2.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnético

La eficiencia de apantallamiento electromagnético se presenta en la **Figura 5. 18**. Se puede comprobar que la eficiencia debida a la reflexión tiene valores despreciables en todo el rango de frecuencias estudiado, lo que sugiere que la absorción es el mecanismo preferente de apantallamiento. Cuando la onda electromagnética atraviesa la primera interfase del material y consigue penetrar dentro del mismo, un aumento de la conductividad supone una mejor disipación de la energía. Es por ello que a medida que aumenta la concentración de MWCNT, aumenta la capacidad de absorción del material. Pero, como se ha presentado en el apartado anterior, al aumentar la cantidad de MWCNT, aumenta la reflexión y, por tanto, la absorción de radiación en términos absolutos es menor.

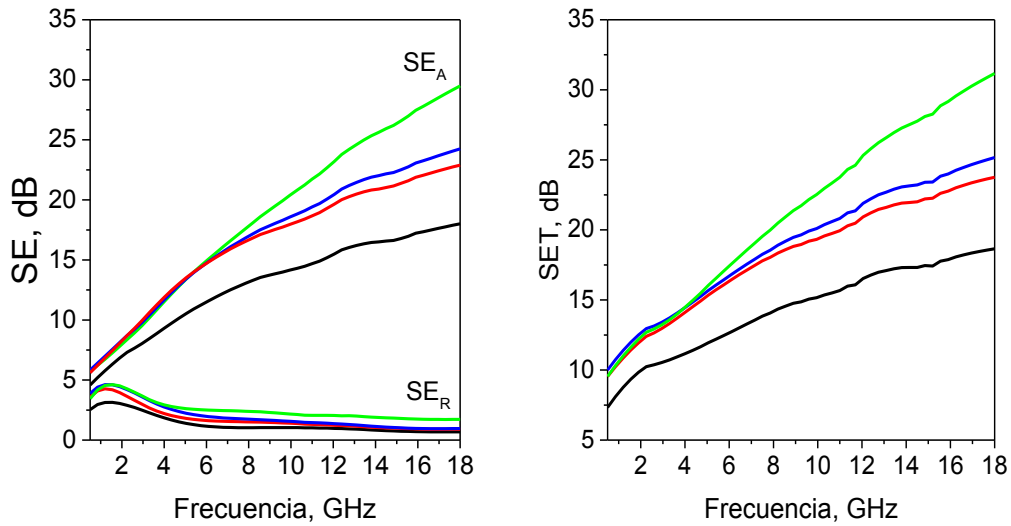


Figura 5. 18. Eficiencia de apantallamiento electromagnético debido a la reflexión (SE_R), a la absorción (SE_A) y total (SE_T) en las muestras GR:MWCNT. Espesor de la muestra: 9 mm.

En la **Figura 5. 19** se compara el valor de SE_A de muestras con diferentes espesores en función de la frecuencia. En ella se aprecia el notable aumento de la eficiencia de apantallamiento al aumentar el espesor del material, de acuerdo con la dependencia entre ambos puesta de manifiesto en la **Ecuación 1. 3**. [5,6,37]

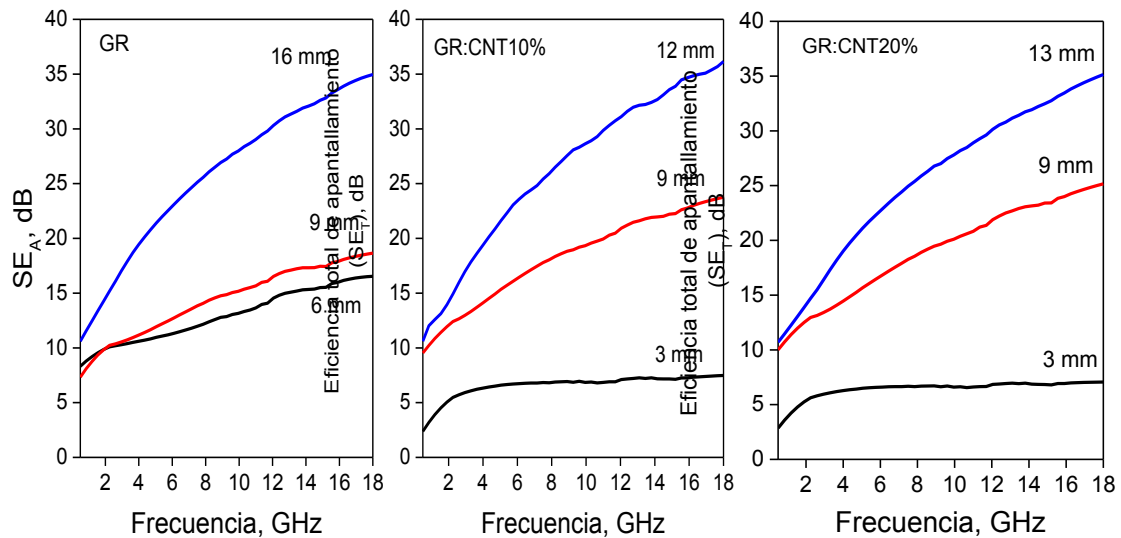


Figura 5. 19. Eficiencia total de apantallamiento para muestras GR:MWCNT con diferentes espesores.

5.3. Aerogeles de grafeno reducido: efecto del tratamiento térmico (GR:TT)

5.3.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC, permitividad y espesor de piel

En la **Tabla 5. 4** se muestran los valores de conductividad DC para los materiales compuestos de grafeno reducido tratados térmicamente a diferentes temperaturas. Se puede observar como la conductividad eléctrica DC de estos sistemas depende fuertemente de la temperatura del tratamiento térmico. Como han revelado los resultados de XPS y Raman (**Sección 4.3.4**), el aumento de la conductividad puede atribuirse a la eliminación de defectos (enlaces sp^3 asociados a los grupos funcionales) y a la formación de dobles enlaces carbono-carbono. Si se toma el modelo del medio efectivo, la conductividad real de las paredes de grafeno se presenta en la **Tabla 5. 4**. Llamen la atención los valores de ~ 800 S/m para la muestra GR sin tratamiento térmico y ~ 7000 S/m para la muestra GR:1000, valor que se encuentra dentro del mismo orden de magnitud que la conductividad del grafito.^[27] El aumento de un orden de magnitud en la conductividad efectiva entre la muestra sin tratar y la tratada a 1000°C indica que los tratamientos térmicos son métodos efectivos para la reducción del grafeno.

Los valores de la permitividad real e imaginaria en función de la frecuencia se muestran en la **Figura 5. 20**. Se añade el valor de permitividad de la muestra sin tratamiento térmico (GR) a modo de comparación. Como en casos anteriores, en este intervalo de frecuencias, el valor de la permitividad disminuye con la frecuencia debido al efecto de la polarización Maxwell-Wagner.^[26]

Tabla 5. 4. Conductividad DC de los sistemas GR:TT

	$\sigma_{DC}, S/m$
GR	8.2
GR:400	13.9
GR:600	20.6
GR:1000	78.3

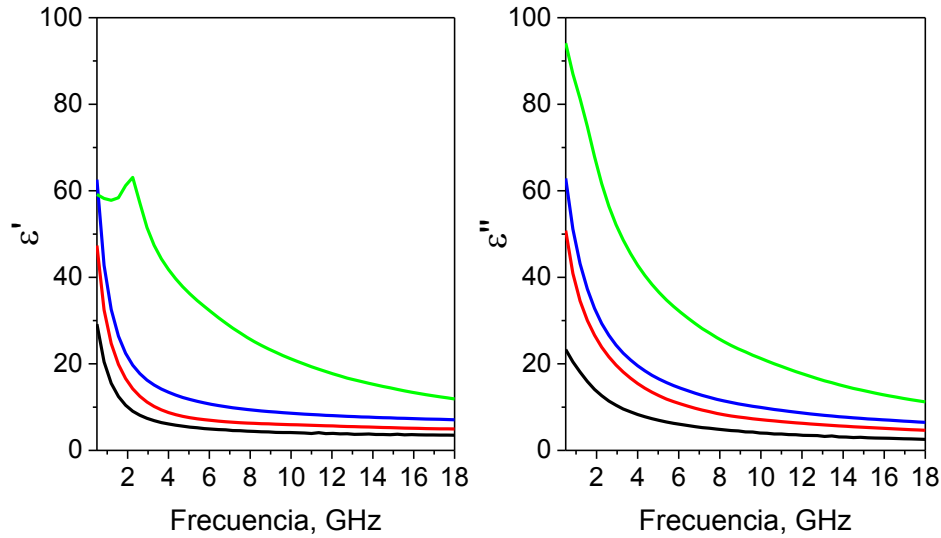


Figura 5. 20. Parte real y compleja de la permitividad para las muestras GR:TT: GR (negro), GR:400 (rojo), GR:600 (azul), GR:1000 (verde).

Tanto la parte real como la parte imaginaria de la permitividad aumentan a medida que aumenta la temperatura de la reducción térmica. Estos resultados son razonables y se atribuyen al hecho de que al aumentar el grado de reducción de los materiales, aumentan tanto la polarización dipolar como la conductividad.^[30] La parte real de la permitividad de la muestra GR:1000, presenta un pico a bajas frecuencias que se asocia a un artefacto del método de cálculo usado (método de Nicholson-Ross-Weir, **sección 2. 3. 3**), es decir, este método no es eficiente a bajas frecuencias cuando las muestras son muy conductoras.

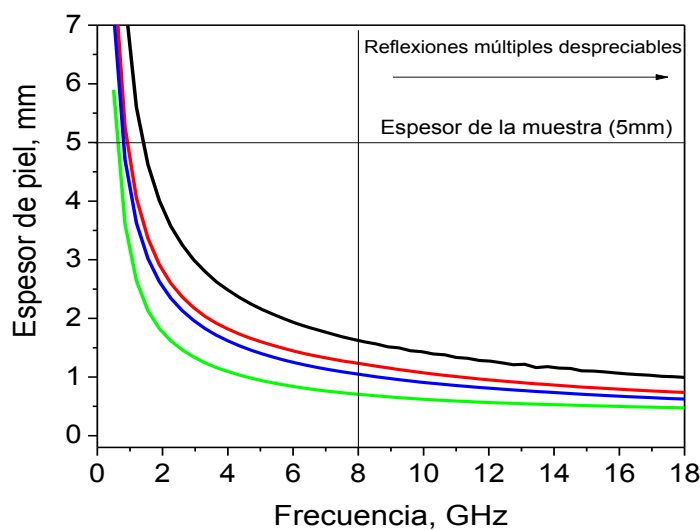


Figura 5. 21. Espesor de piel para las muestras GR:TT: GR (negro), GR:400 (rojo), GR:600 (azul), GR:1000 (verde).

El espesor de piel de todas las muestras está representado en la **Figura 5. 21**. Como se puede observar, el espesor de piel es menor cuanto mayor es la temperatura de tratamiento térmico, debido a que son muestras más conductoras y la densidad de corriente es más superficial cuanto mayor es la conductividad del material. En este caso, si se tiene en cuenta el tamaño de las muestras (5mm) es posible despreciar el efecto de las reflexiones múltiples a partir de 8 GHz, ya que a partir de esta frecuencia el espesor de las muestras es mayor de dos veces el espesor de piel.

5.3.2. Apantallamiento electromagnético: Análisis de potencias

Los valores de potencia reflejada, absorbida y transmitida para todos los composites GR:TT se presentan en la **Figura 5. 22**. También se presentan los valores para la muestra de grafeno sin tratar térmicamente a modo de comparación. Como se puede observar, cuánto mayor es la temperatura de reducción, mayor es la potencia reflejada. Esto es debido a que cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico, más eficiente es el proceso de reducción como ya se ha comentado anteriormente, y mayor conductividad eléctrica se alcanza. Al aumentar la conductividad, también lo hace la capacidad del material de reflejar la onda electromagnética incidente, disminuyendo la fracción de potencia absorbida que sigue un comportamiento opuesto al de la reflexión. Por otro lado, la potencia transmitida es menor del 5% en todos los casos, e incluso se puede observar que cuanto mayor es la temperatura de reducción menor es la cantidad de onda electromagnética, siendo prácticamente cero para las muestras más reducidas (GR:1000).

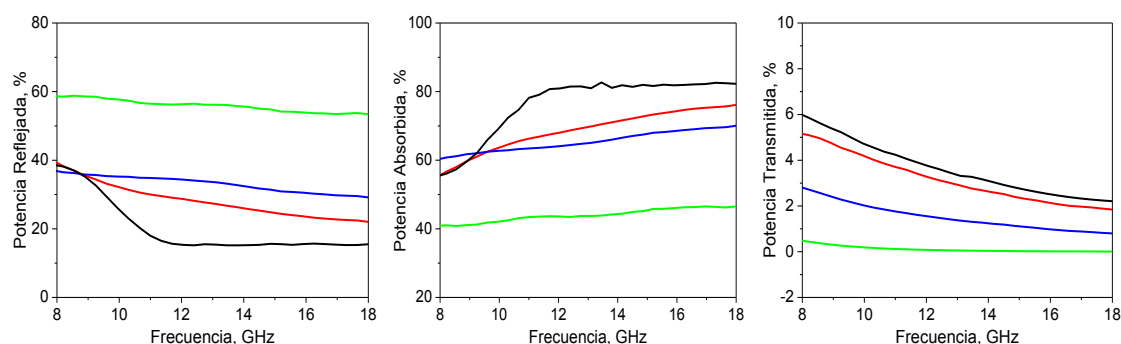


Figura 5. 22. Potencia reflejada, absorbida y transmitida para las muestras GR:TT: GR (negro), GR:400 (rojo), GR:600 (azul), GR:1000 (verde). Espesor de las muestras: 5 mm.

5.3.3. Eficiencia de apantallamiento electromagnético

Las tres componentes de la eficiencia de apantallamiento electromagnético: reflexión, absorción y total se presentan en la **Figura 5. 23** junto con el grafeno sin tratar a modo de comparación. Como se puede observar, la eficiencia de apantallamiento electromagnético debida a la reflexión es muy baja para todos los materiales, y, por el contrario, la a la absorción es prácticamente similar a la eficiencia total, lo que indica claramente que estos materiales son absorbentes de radiación. Como ocurría en los sistemas GR:MWCNT, se puede comprobar que aunque el análisis de potencias haya indicado que la potencia reflejada es mayor cuanto mayor sea la temperatura del tratamiento térmico, al evaluar la eficiencia, podemos ver que el mecanismo principal por el cual se disipa la radiación electromagnética en estos materiales es la absorción. Son materiales cuya capacidad de absorción es muy alta, pero, debido a que la reflexión ocurre antes que la absorción, la radiación electromagnética no es capaz de penetrar dentro de estos materiales para ser absorbida.

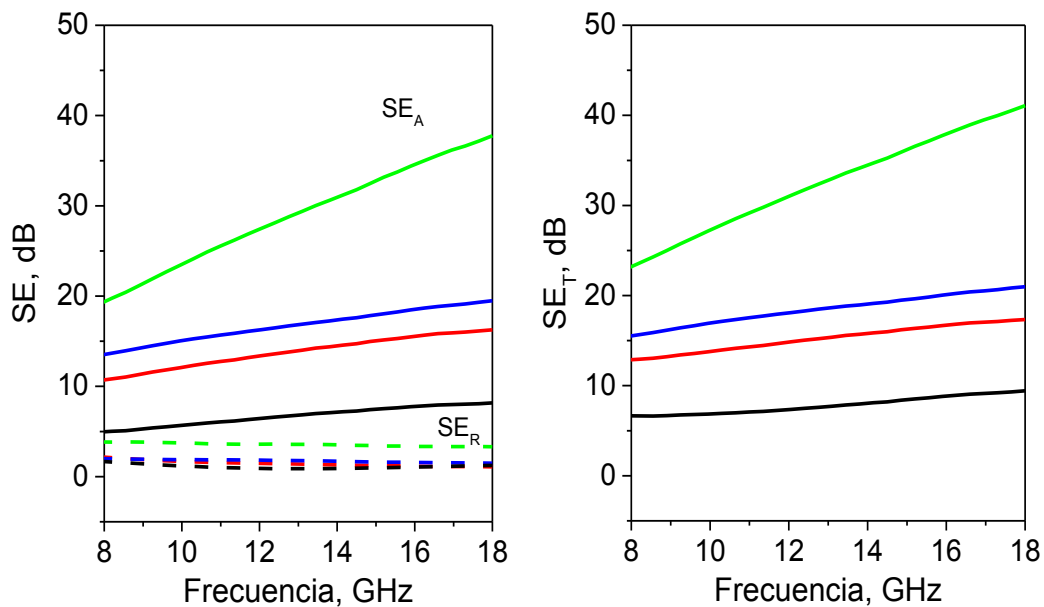


Figura 5. 23. Eficiencia de apantallamiento electromagnético debido a la reflexión y a la absorción (izquierda) y SE Total (derecha) para las muestras GR:TT: GR (negro), GR:400 (rojo), GR:600 (azul), GR:1000 (verde). Espesor de las muestras: 5mm.

5.4. Aerogeles de grafeno reducido decorados con nanopartículas magnéticas (GR:Mag)

5.4.1. Efecto del tratamiento con microondas

Aunque se ha reportado que mediante microondas es posible realizar la exfoliación y reducción del óxido de grafeno,^[38] en este caso, la finalidad del tratamiento con microondas ha sido la síntesis de las nanopartículas de magnetita y su deposición sobre el aerogel de grafeno, ya que la reducción del grafeno se realiza mediante el tratamiento hidrotérmico como se ha discutido anteriormente.^[32]

Para comprobar que las microondas no afectan a las propiedades del aerogel de grafeno, se ha reparado un aerogel al cual se le ha realizado el mismo tratamiento que el usado para preparar las muestras GR:Mag pero en ausencia de sales de hierro. La **Figura 5. 24** muestra la comparación de permitividad así como los valores de potencia reflejada y absorbida para el aerogel de grafeno reducido y ese mismo aerogel tratado durante dos minutos con microondas (GR:mW). Se puede apreciar que no existen diferencias significativas entre ambos por lo que las diferencias que se encuentren en su caracterización electromagnética serán debidas a la presencia de las nanopartículas magnéticas.

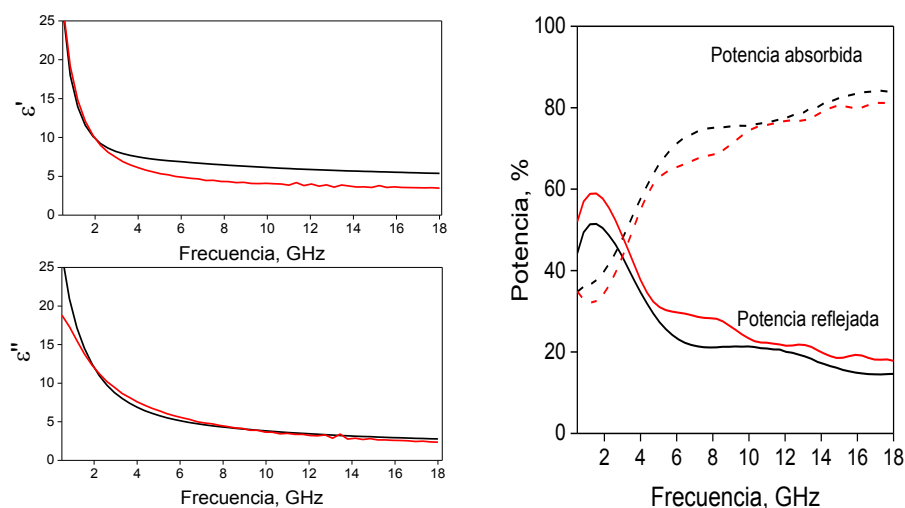


Figura 5. 24. Comparación de la permitividad real e imaginaria y de las potencias reflejadas y absorbida entre las muestras GR (negro) y GR:mW (rojo).

5.4.2. Caracterización eléctrica y magnética del aerogel de grafeno reducido decorado con magnetita: conductividad DC, permeabilidad magnética y permitividad eléctrica

El aerogel decorado con nanopartículas presenta una conductividad DC de 18.6 S/m, ligeramente mayor que la muestra sin nanopartículas (8.2S/m). en el capítulo anterior se planteó la posibilidad de que, en lugar de magnetita, las partículas obtenidas fueran de maghemita. Puesto que la maghemita es aislante, el aumento observado de la conductividad permite afirmar que las partículas que decoran los aerogeles son de magnetita y no de maghemita, o por lo menos, aunque exista mezcla de ambas, hay un alto porcentaje de la primera. Chen^[39] ha estudiado el efecto sinérgico entre las láminas de grafeno y las nanopartículas de magnetita atribuyendo el ligero aumento en la conductividad a la reconexión entre láminas de grafeno inducida por la presencia de partículas magnéticas.

La permeabilidad magnética describe como un material afecta y es afectado por un campo magnético. La parte real de la permeabilidad (al igual que ocurre con la permitividad eléctrica) da idea de la energía magnética que se almacena en un material y la parte imaginaria representa las pérdidas magnéticas debida a diferentes procesos comentados en el Capítulo 1. La parte real e imaginaria de la permeabilidad magnética para el aerogel GR:Mag se muestra en la **Figura 5. 25** donde se puede observar que sus valores son próximos a 1 y a 0 respectivamente, indicando que la respuesta del material a un campo magnético es muy pobre, y no presenta ningún tipo de relajación magnética.

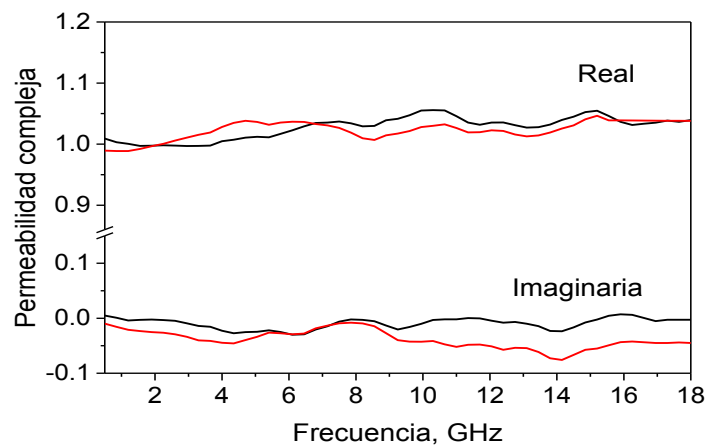


Figura 5. 25. Parte real e imaginaria de la permeabilidad compleja de la muestra GR (negro) y GR:Mag (rojo).

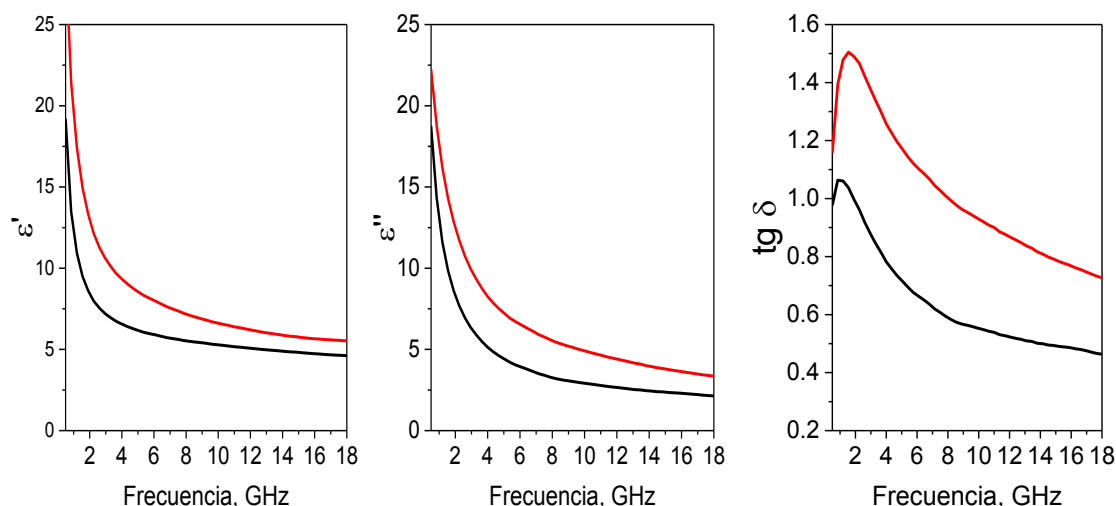


Figura 5. 26. Parte real e imaginaria de la permitividad magnética para la muestra GR (negro) y GR:Mag (rojo).

Las fluctuaciones observadas son únicamente debidas a incertidumbres experimentales. El pequeño tamaño de las nanopartículas y la separación que existe entre las mismas hace que no existan respuestas en la permeabilidad significativas.

En la **Figura 5. 26** se representan los valores de la parte real e imaginaria de la permitividad para este mismo material así como para el aerogel de grafeno reducido sin decorar con fines de comparación. Como se observa, tanto la parte real como la imaginaria de la permitividad aumentan tras incorporar nanopartículas magnéticas. La variación de la parte real de la permitividad no es muy acusada debido a la débil interacción entre los dipolos de las NPs y el campo eléctrico por la falta de conectividad entre las nanopartículas. El aumento de la parte compleja de la permitividad es debido a que las interfases que se forman entre las láminas de grafeno y las nanopartículas contribuyen a las pérdidas dieléctricas.^[40] El valor de la tangente de pérdidas aumenta mucho en el sistema GR:Mag debido al aumento de las pérdidas dipolares.

5.4.3. Apantallamiento electromagnético

La **Figura 5. 27** muestra el análisis de potencias (reflejada, absorbida y transmitida) para este material decorado con magnetita así como para el grafeno reducido sin decorar. El análisis se realiza a partir de 6 GHz para omitir los efectos de las reflexiones múltiples. Como se puede observar en la relación de potencias, la muestra que posee nanopartículas magnéticas refleja más que la de grafeno, y debido a ello, absorbe menos. El aumento de

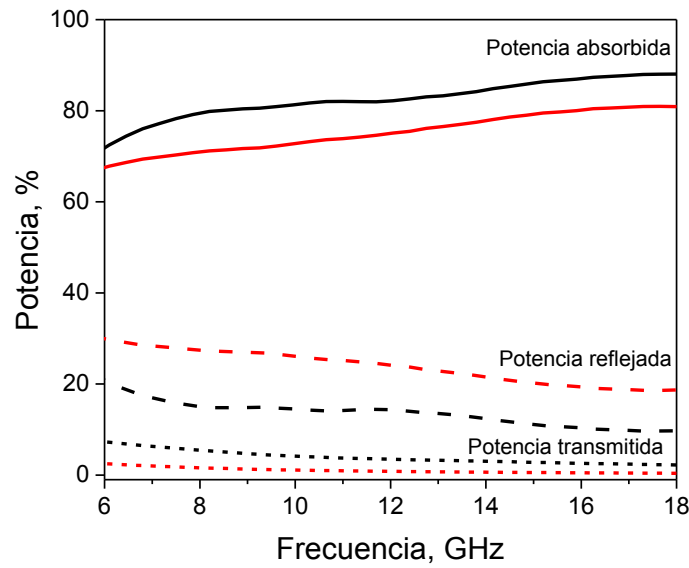


Figura 5. 27. Potencia absorbida, reflejada y transmitida de la muestra GR (negro) y GR:Mag (rojo). Espesor de las muestras: 9 mm.

la potencia reflejada es debido al aumento de la conductividad en la muestra ya comentado.

Las contribuciones de la reflexión y la absorción al apantallamiento total se muestran en la **Figura 5. 28**. Como se puede apreciar, la contribución de la reflexión al apantallamiento total es muy baja, lo que confirma que estos materiales son absorbentes. La incorporación de magnetita aumenta la eficiencia total, pero su capacidad reflectiva no permite que la mayor parte de la radiación entre dentro de la muestra para ser absorbida.

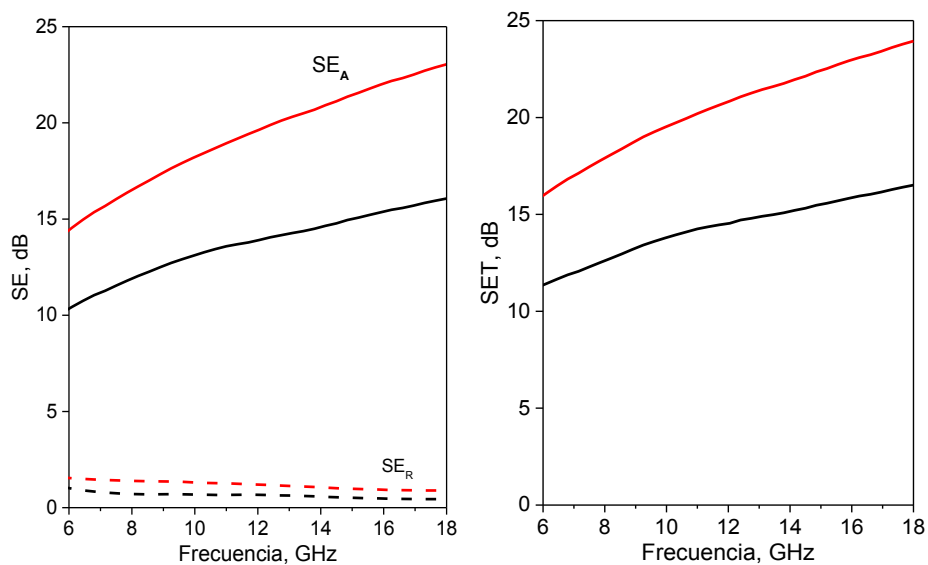


Figura 5. 28. SE_A, SE_R y SE_T de la muestra GR (negro) y GR:Mag (rojo).

Bibliografía

- [1] C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 131–151.
- [2] a. Ameli, M. Nofar, C. B. Park, P. Pötschke, G. Rizvi, *Carbon N. Y.* **2014**, *71*, 206–217.
- [3] S. Celozzi, R. Araneo, G. Lovat, a J. Wiley, *Electromagnetic Shielding*, **2008**.
- [4] X. C. Tong, *Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding*, CRC Press, New York, **2009**.
- [5] M. H. Al-Saleh, W. H. Saadeh, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2013**, *60*, 146–156.
- [6] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1738–1746.
- [7] P. Verma, P. Saini, R. S. Malik, V. Choudhary, *Carbon N. Y.* **2015**, *89*, 308–317.
- [8] S. S. Chauhan, M. Abraham, V. Choudhary, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 113781–113790.
- [9] B. P. Singh, K. Saini, V. Choudhary, S. Teotia, S. Pande, P. Saini, R. B. Mathur, *J. Nanoparticle Res.* **2014**, *16*, DOI 10.1007/s11051-013-2161-9.
- [10] M. Chen, L. Zhang, S. Duan, S. Jing, H. Jiang, M. Luo, C. Li, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3796–3803.
- [11] C. a. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang, P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 460–464.
- [12] M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, L. A. Hough, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 661–664.
- [13] C. Wang, Y. Ding, Y. Yuan, X. He, S. Wu, S. Hu, M. Zou, W. Zhao, L. Yang, A. Cao, et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 11893–11901.
- [14] Q. Liu, D. Zhang, T. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, DOI 10.1063/1.2957035.
- [15] L. W. Hrubesh, L. E. Keene, V. R. Latorre, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1736–1741.
- [16] X. Xiao, R. Streiter, G. Ruan, R. Song, T. Otto, T. Gessner, *Microelectron. Eng.* **2000**, *54*, 295–301.
- [17] Z. Fang, X. Cao, C. Li, H. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3368–3370.

-
- [18] F. Moglie, D. Micheli, S. Laurenzi, M. Marchetti, V. Mariani Primiani, *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 1972–1980.
- [19] I. Huynen, N. Quiévy, C. Bailly, P. Bollen, C. Detrembleur, S. Eggermont, I. Molenberg, J. M. Thomassin, L. Urbanczyk, T. Pardoen, *Acta Mater.* **2011**, *59*, 3255–3266.
- [20] N. Quiévy, P. Bollen, J. M. Thomassin, C. Detrembleur, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* **2012**, *54*, 43–51.
- [21] N. Zhao, T. Zou, C. Shi, J. Li, W. Guo, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2006**, *127*, 207–211.
- [22] M. González, G. Mokry, M. De Nicolás, J. Baselga, J. Pozuelo, in *Carbon Nanotub. Curr. Prog. Their Polym. Compos.*, InTech, Madrid, **2016**, pp. 297–321.
- [23] M. González, M. Crespo, J. Baselga, J. Pozuelo, *Nanoscale* **2016**, *8*, 10724–10730.
- [24] M. Gonzalez, J. Baselga, J. Pozuelo, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *5*, 8575–8582.
- [25] Y. Li, J. Chen, L. Huang, C. Li, J.-D. Hong, G. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4789–93.
- [26] C. Wang, X. Han, P. Xu, X. Zhang, Y. Du, S. Hu, J. Wang, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 2011–2014.
- [27] N. Deprez, D. S. McLachlan, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1988**, *21*, 101–107.
- [28] D. Hecht, L. Hu, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 1–3.
- [29] V. Mani, S. M. Chen, B. S. Lou, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 11641–11660.
- [30] P. Xu, X. Han, C. Wang, D. Zhou, Z. Lv, A. Wen, X. Wang, B. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10443–10448.
- [31] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, S.-H. Yao, R.-J. Liao, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6334–65.
- [32] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8575–8582.
- [33] M. González, M. Crespo, J. Baselga, J. Pozuelo, *Nanoscale* **2016**, *8*, 10724–10730.

- [34] J.-M. Thomassin, C. Pagnouille, L. Bednarz, I. Huynen, R. Jerome, C. Detrembleur, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 792.
- [35] W.-L. Song, X.-T. Guan, L.-Z. Fan, W.-Q. Cao, C.-Y. Wang, M.-S. Cao, *Carbon N. Y.* **2015**, *93*, 151–160.
- [36] T. K. Gupta, B. P. Singh, R. B. Mathur, S. R. Dhakate, *Nanoscale* **2014**, *6*, 842–851.
- [37] M. H. Al-Saleh, *Synth. Met.* **2015**, *205*, 78–84.
- [38] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 2118–2122.
- [39] Y. Chen, Y. Wang, H.-B. Zhang, X. Li, C.-X. Gui, Z.-Z. Yu, *Carbon N. Y.* **2015**, *82*, 67–76.
- [40] B. P. Singh, D. K. Saket, a. P. Singh, S. Pati, T. K. Gupta, V. N. Singh, S. R. Dhakate, S. K. Dhawan, R. K. Kotnala, R. B. Mathur, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 13203–13209.

Capítulo 6

Conclusiones

Capítulo 6. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han preparado y caracterizado diferentes sistemas tridimensionales de nanoestructuras de carbono con el fin de obtener materiales que apantallen la radiación electromagnética en el intervalo de frecuencias de las microondas.

El control de la porosidad en aerogeles de MWCNT:Qitosano preparados mediante congelación-liofilización se ha llevado a cabo mediante la modificación de la temperatura y velocidad de congelación. Se han obtenido aerogeles con dos tamaños de poros modificando la velocidad de congelación: por medio de una congelación rápida se obtienen aerogeles con un tamaño medio de poro de $18\mu\text{m}$ mientras que por una congelación lenta el tamaño medio de los poros de los aerogeles ha sido de $120\mu\text{m}$. A medida que aumenta la concentración de MWCNT aumenta tanto la conductividad como la permitividad. En todos los casos, la potencia transmitida por estos sistemas ha sido muy baja, sin sobrepasar en ningún caso el 10% de la potencia incidente. Además, la potencia absorbida fue mayor que la potencia reflejada, por lo que estos materiales pueden ser considerados absorbentes. Si se compraran ambos métodos de congelación se puede observar que las muestras con mayor tamaño de poro preparadas mediante congelación lenta presentan mayor capacidad de absorción que las preparadas mediante congelación lenta con un tamaño de poro menor. Esto se atribuye a que cuanto mayor es el tamaño de poro, menor es la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra y menor es, por tanto, el coeficiente de reflexión y exista mayor porción de onda electromagnética que penetre al interior del material para ser absorbido. Estos resultados sugieren que si se modifica la morfología y el tamaño de poro de las estructuras es posible modular los mecanismos de apantallamiento.

El quitosano empleado como aglutinante de los MWCNT es un dieléctrico que aumenta la resistencia de contacto entre nanotubos e impide obtener materiales con alta conductividad. Por ello se han preparado los sistemas *GR:MWCNT* con cantidades variables de MWCNT mediante un tratamiento hidrotérmico a 180°C durante 10 horas. Incorporando una fase hexano a la dispersión acuosa inicial de GO y gracias a las propiedades anfífilas del GO es posible obtener aerogeles con una estructura porosa bimodal como se puede observar mediante las imágenes de SEM: una estructura macroporosa ($220\mu\text{m}$) debida a la incorporación y posterior evaporación de hexano y una estructura microporosa ($10\mu\text{m}$) debida al propio tratamiento hidrotérmico. Los

resultados en conductividad muestran altos valores que aumentan a medida que aumenta la cantidad de MWCNT. Debido al efecto de la porosidad y del tamaño de poro se consigue que únicamente el 20% de la radiación incidente se refleje. El resto de la radiación incidente es absorbida (ya que la potencia transmitida es menor del 5%). La eficiencia de apantallamiento electromagnético indica que se trata de materiales absorbentes, siendo tanto mayor cuanto mayor sea el contenido en MWCNT.

En los sistemas *GR:MWCNT* se emplea óxido de grafeno como material de partida. Aunque el tratamiento hidrotérmico induce la reducción del GO, queda una alta fracción de defectos que disminuye con tratamientos térmicos a altas temperaturas. Para estudiar cómo se ven modificadas las propiedades de apantallamiento electromagnético cuando aumenta el grado de reducción del grafeno se prepararon los sistemas *GR:TT*, los cuales mantienen su estructura porosa ya que durante el tratamiento térmico no se aprecia colapso de los poros. Las altas temperaturas empleadas provocan un aumento de la conductividad y de las propiedades dieléctricas, siendo este aumento mayor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico. El análisis de potencias revela que, aunque la muestra tratada a 1000°C apenas transmite radiación electromagnética, la potencia reflejada es elevada debido precisamente al aumento de la conductividad del material. La eficiencia de apantallamiento muestra que el principal mecanismo de disipación de la energía electromagnética para estos sistemas es la absorción, y aumenta cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico. Además, la muestra tratada a 1000°C presenta unos valores de SE superiores a 25dB a partir de 8GHz.

La incorporación de nanopartículas magnéticas al aerogel de grafeno se diseñó como vía alternativa para mejorar la disipación de la radiación electromagnética. Los sistemas *GR:Mag* se prepararon *in situ* por microondas. Las nanopartículas son homogéneas con un diámetro medio de 4.7Å calculado a partir de diferentes técnicas (microscopía, DRX y VSM) y se distribuyen de forma uniforme por las paredes del aerogel. Los materiales obtenidos presentaron mejoras en la conductividad, las propiedades dieléctricas y en la eficiencia total de apantallamiento.

A modo de colofón se muestra en la **Tabla 6. 1** una comparación del apantallamiento específico de todos los materiales preparados en función de su espesor, densidad y de ambas propiedades: SE_T/d , SE_T/ρ y $SE_T/d \cdot \rho$ (donde d: espesor y ρ : densidad). La eficiencia efectiva se ha medido a una frecuencia de 16 GHz, debido a que

a esta frecuencia todas las muestras tienen un valor de SE_T superior a 20 dB, que es el valor mínimo de atenuación que debe tener un material apantallante.

Como se puede observar en la tabla, los valores de SE_T/d en dB/mm aumentan en cada serie debido al aumento de la cantidad de material conductor, a la incorporación de NPs magnéticas o al aumento de la temperatura del tratamiento térmico debido al incremento de la conductividad en todos los casos.

Para la comparación de diferentes sistemas hay que comparar los valores de SE_T efectiva medidos en $dBcm^3/g$ o $dBcm^2/g$, ya que la modificación de la morfología porosa llevada a cabo provoca un descenso en el valor de la densidad del material final.

Si se comparan estos valores de SE_T efectiva de los sistemas MWCNT:Quitosano con los de los sistemas GR:MWCNT se puede ver cómo tanto la eliminación del dieléctrico como el aumento del tamaño de poro provocan un aumento de la conductividad y disminución de la densidad respectivamente, lo que hace aumentar el valor de la SE_T efectiva en un orden de magnitud.

Si se analiza el valor de la eficiencia de apantallamiento efectiva de las muestras a las que se les ha realizado un tratamiento térmico se puede ver como a medida que la temperatura del tratamiento es mayor, mayor es el valor de $SE_T/d \cdot \rho$, hasta llegar a un valor de 13486.80 $dBcm^2/g$ para la muestra GR:TT. Este valor es debido a la alta conductividad (78.3 S/m) y a la baja densidad (0.056 g/cm^3) y espesor (0.5 cm) de la muestra.

Por último, aunque la incorporación de NPs de magnetita al aerogel de grafeno mejora el valor de SE_T efectiva (dB/cm) con respecto a la muestra GR, el aumento del valor de la densidad después de la incorporación de magnetita hace que el valor de SE_T ($dBcm^3/g$) disminuya con respecto al valor inicial de la muestra GR.

Los resultados obtenidos indican que la preparación de estructuras tridimensionales porosas a partir de nanopartículas de carbono es posible y permite obtener sistemas con una gran ligereza, baja densidad, y buena conductividad. Las propiedades en apantallamiento electromagnético en los materiales pueden ser modificadas y moduladas variando las propiedades intrínsecas del material como la morfología y la estructura externa lo que ofrece una alta variedad de posibilidades en función de la aplicación de apantallamiento requerida en cada caso.

Tabla 6. 1. Eficiencia de apantallamiento específica para todas las muestras a una frecuencia de 16 GHz.

<i>Muestra</i>	<i>Eficiencia de apantallamiento específica, (f=16GHz)</i>		
	SE_T/d , (dB/cm)	SE_T/ρ (dBcm ³ /g)	$SE_T/d \cdot \rho$ (dBcm ² /g)
<i>MWCNT:Qitosano</i>			
<i>Congelación lenta</i>			
3%	37.23	404.70	809.39
4%	41.40	517.5	1035.00
6%	50.89	578.27	1156.54
7%	55.97	595.38	1190.76
<i>Congelación rápida</i>			
3%	39.24	594.47	1188.94
4%	44.26	470.93	941.86
6%	56.21	739.63	1479.26
7%	59.95	576.45	1152.90
<i>Aerogeles de grafeno</i>			
GR	19.75	2091.29	2323.65
GR:MWCNT10	25.22	2027.14	2252.38
GR:MWCNT20	26.52	2112.21	2346.67
GR:MWCNT40	32.23	2522.43	2802.70
GR:400	33.32	2380.86	4760.00
GR:600	40.11	3342.50	6685.00
GR:1000	75.53	6743.40	13486.80
<i>Incorporación de NPs</i>			
GR:Mag	28.66	1364.64	1705.80

Summary

Throughout this work different three-dimensional systems of carbon nanostructures have been prepared and characterized to obtain electromagnetic shielding materials.

The porosity control in aerogels of MWCNT:Chitosan prepared by freeze-drying has been carried out by modifying the temperature and freezing rate. Aerogels with two pore sizes have been obtained by modifying the freezing rate: by means of a quick freeze, aerogels with an average pore size of 18 μm have been obtained, while by slow freezing the average pore size of the aerogels has been 120 μm . As the concentration of MWCNT increases, both the conductivity and the permittivity increase. In all cases, the power transmitted by these systems has been very low, without exceeding in any case 10% of the incident power. In addition, the absorbed power was greater than the reflected power, so these materials can be considered absorbent. It can be observed that the samples with larger pores have a higher absorption capacity than those with a smaller pore size. This is attributed to the fact that the larger the pore size, the smaller the impedance difference between the medium and the sample and the lower the reflection coefficient and the greater the absorption. These results suggest that if the morphology and the pore size of the structures are modified, it is possible to modulate the electromagnetic shielding behavior.

The chitosan used as a binder of the MWCNT is a dielectric compound that increases the contact resistance between nanotubes and prevents obtaining materials with high conductivity. For this reason, GR:MWCNT systems have been prepared by a hydrothermal treatment at 180 ° C for 10 hours. By incorporating a hexane phase into the initial aqueous dispersion of GO and thanks to the amphiphilic properties of the GO it is possible to obtain aerogels with a bimodal porous: a macroporous structure (220 μm) due to the incorporation and subsequent evaporation of hexane and a microporous structure (10 μm) due to the hydrothermal treatment itself. The results in conductivity show high values that increase as the amount of MWCNT increases. Because of its porosity and pore size, only 20% of the incident radiation is reflected. The rest of the incident radiation is absorbed (since the transmitted power is less than 5%). The electromagnetic shielding efficiency indicates that these are absorbent materials and this SE_A increases with the amount of MWCNT.

In GR:MWCNT systems, graphene oxide is used as starting material. Although the hydrothermal treatment induces the reduction of GO, remains a high fraction of defects that decreases with thermal treatments at high temperatures. To study how the electromagnetic shielding properties are modified when the degree of graphene reduction is increased, GR:TT systems were prepared, which maintain their porous. The high temperatures used cause an increase in the conductivity and the dielectric properties. The power analysis reveals that, although the sample treated at 1000°C barely transmits electromagnetic radiation, the reflected power is high precisely due to the increase in the conductivity of the material. The shielding efficiency shows that the main mechanism of dissipation of electromagnetic energy for these systems is absorption, and increases the higher the temperature of the heat treatment. In addition, the sample treated at 1000 ° C has SE values greater than 25dB from 8GHz.

The incorporation of magnetic nanoparticles to graphene aerogel was designed as an alternative way to improve the dissipation of electromagnetic radiation. The GR:Mag systems were prepared in situ by microwaves. The nanoparticles are homogeneous with an average diameter of 4.7Å calculated from different techniques (microscopy, XRD and VSM) and are distributed uniformly by the aerogel's walls. The materials obtained showed improvements in conductivity, dielectric properties and total shielding efficiency.

Table 6. 1 shows the specific shielding of all materials prepared: SE_T/d , SE_T/ρ and $SE_T/d \cdot \rho$ (where d: thickness and ρ : density). The effective efficiency has been measured at a frequency value of 16 GHz. The values of conductivity and SE_T/d in dB/cm increase in each series due to an increment of the conductive material, the incorporation of magnetic NPs or the thermal treatment.

For the evaluation of the different systems, it is necessary to compare the values of effective SE_T measured in dBcm³/g or dBcm²/g, since the modification of the porous morphology causes a decrease in the value of the density of the final material.

If we compare the values of effective SE_T of the MWCNT:chitosan with the GR:MWCNT systems, it can be seen that the elimination of the dielectric and the increase of the pore size cause an increment in the conductivity and a decrement in the density value.

The value of $SE_T/d \cdot \rho$ for the sample GR:1000 is 13486.80 dBcm²/g. This value is due to the high conductivity (78.3 S/m) and the low density (0.056 g/cm³) of the sample.

The incorporation of NPs of magnetite to the graphene aerogel improves the effective SE_T value (dB/cm) with respect to the sample without magnetic decoration. However, the increase of the density value after the incorporation of these NPs decreases the value of SE_T (dBcm³/g) with respect to the initial value of the GR sample.

In this thesis, the possibility of the preparation of porous 3D structures from carbon nanoparticles to obtain systems with a great lightness, low density, and good conductivity has been demonstrated. The properties in electromagnetic shielding in materials can be modified and modulated by varying such the intrinsic properties of the material as the morphology and external structure. This offers a high variety of possibilities depending on the shielding application required in each case.